

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

2004-627168 [61]

Sec. Acc. CPI :

C2004-225636

Sec. Acc. Non-CPI :

N2004-495858

Title :

Polymers comprising carbazole units are useful in organic integrated circuits, organic field-effect transistors, organic thin film transistors, organic solar cells, organic light emitting diodes, organic laser diodes or in nonlinear optics

Derwent Classes :

A26 A85 L03 U11 U12 U14

Patent Assignee :

(COVI-) COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS GMBH

Inventor(s) :

BECKER H; BREUNING E; FALCOU A; HEUN S; PARHAM A


Nbr of Patents :


3


Nbr of Countries :

109

Patent Number :

 DE10304819 A1 20040819 DW2004-61 C08G-061/12 31p *
AP: 2003DE-1004819 20030206

 WO200470772 A2 20040819 DW2004-61 H01L-000/00 Ger
AP: 2004WO-EP00994 20040204
DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU CZ
DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP
KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO NZ OM
PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA UG US UZ VC
VN YU ZA ZM ZW
DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE IT KE
LS LU MC MW MZ NL OA PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG ZM ZW

 EP1592729 A2 20051109 DW2005-73 C08G-061/12 Ger
FD: Based on WO200470772
AP: 2004EP-0707888 20040204; 2004WO-EP00994 20040204
DSR: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LT LU LV MC
MK NL PT RO SE SI SK TR

Priority Details :

2003DE-1004819 20030206

IPC s :

C08G-061/12 H01L-000/00 C08G-083/00 C08L-079/04 H01L-051/30

Abstract :

DE10304819 A

THIS PAGE BLANK (USPTO)

NOVELTY - Polymers (I) comprise 1-100 mol.% of carbazole units.

DETAILED DESCRIPTION - Polymers (I) comprise 1-100 mol.% of carbazole units of formula (1). (Structure I, p27) (1)

R = 3-40C cycloalkyl, 2-40C (hetero)aromatic or 1-16C alkylene-aryl, alkylene-cycloalkyl or alkylene-heteroaryl system all optionally substituted by R1 with the (hetero)aryl systems optionally part of a larger condensable aromatic ring system;

Aryl = 2-40C (hetero)aromatic, stilbenylene and/or tolanylene unit optionally substituted by R1;

R1 = 1-22C optionally cyclic alkyl or alkoxy whereby non-neighboring C atoms are replaced by N-R2, O, S, -CO-O-, or O-CO-O and at least one H atom is optionally replaced by F, 5-40C aryl or aryloxy with at least one C atom optionally replaced by O, S or N and substituted by a nonaromatic R1 or Cl, F, CN, N(R2)2, B(R2)2 whereby two or more R1 optionally form a ring system;

Ra = 1-22C optionally cyclic alkyl or alkoxy whereby non-neighboring C atoms are replaced by N-R2, O, S, -CO-O-, or O-CO-O and at least one H atom is optionally replaced by F, 5-40C aryl or aryloxy with at least one C atom optionally replaced by O, S or N and substituted by a nonaromatic R1 or Cl, F, CN, N(R2)2, B(R2)2;

Rb = 1-22C optionally cyclic alkyl or alkoxy whereby non-neighboring C atoms are replaced by N-R2, O, S, -CO-O-, or O-CO-O and at least one H atom is optionally replaced by F, 5-40 C aryl or aryloxy with at least one C atom optionally replaced by O, S or N and substituted by a nonaromatic R1 or Cl, F, CN, N(R2)2, B(R2)2 whereby two or more Rb optionally form a ring system;

R2 = 1-22C optionally cyclic alkyl whereby non-neighboring C atoms are optionally replaced by O, S, -CO-O-, O-CO-O and at least one H atom is optionally replaced by F, 5-40C aryl optionally having at least one C atom replaced by O, S or N and optionally substituted by at least one non-aromatic R1;

m = 0-2;

o = 0-2 with the proviso that o is not 0 when m is 2;

r = 0 or 1;

z = 0-3

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

- (1) mixtures comprising polymers (I) with conjugated or non-conjugated polymers and;
- (2) electronic components, preferably light-emitting diodes comprising at least one active layer containing polymers (I).

USE - The polymers (I) and corresponding blends are useful in organic integrated circuits, organic field-effect transistors, organic thin film transistors, organic solar cells, organic light emitting diodes, organic laser diodes or in nonlinear optics, preferably as an electroluminescent material (claimed).

ADVANTAGE - The polymer (I) have improved current-voltage characteristics and color.
(Dwg.0/0)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 04 819 A1** 2004.08.19

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 103 04 819.7
(22) Anmeldetag: 06.02.2003
(43) Offenlegungstag: 19.08.2004

(51) Int Cl.⁷: **C08G 61/12**
C08G 83/00, C08L 79/04, H01L 51/30

(71) Anmelder:
Covion Organic Semiconductors GmbH, 65929
Frankfurt, DE

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, Patentanwälte,
65929 Frankfurt

(72) Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Carbazol-enhaltende konjugierte Polymere und Blends, deren Darstellung und Verwendung

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft konjugierte Polymere, die spezielle Carbazol-Struktureinheiten enthalten. Die erfindungsgemäßen Materialien zeigen steilere Strom-Spannungs-Kurven und sind daher besser für den Einsatz in organischen Leuchtdioden geeignet als Vergleichspolymere, die diese Einheiten nicht enthalten.

Beschreibung**Stand der Technik**

[0001] Seit ca. 12 Jahren läuft eine breit angelegte Forschung zur Kommerzialisierung von Anzeige- und Beleuchtungselementen auf Basis polymerer (organischer) Leuchtdioden (PLEDs). Ausgelöst wurde diese Entwicklung durch die Grundlagenentwicklungen, welche in EP 423 283 (WO 90/13148) offenbart sind. Seit kurzem ist auch ein erstes Produkt in Form einer kleineren Anzeige (in einem Rasierapparat der Fa. PHILIPS N.V.) auf dem Markt erhältlich. Allerdings sind immer noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln. Vor allem ist es hierbei erforderlich, Polymere für alle Emissionsfarben (Rot, Grün, Blau) zur Verfügung zu stellen, die den Anforderungen des Marktes (Farbsättigung, Effizienz, operative Lebensdauer, Spannung, um die wichtigsten zu nennen) gerecht werden.

[0002] Als Polymere für vollfarbige Anzeigeelemente (sog. Full-Colour-Displays) wurden bereits verschiedene Materialklassen vorgeschlagen bzw. entwickelt. So kommen Polyfluoren-Derivate, wie diese beispielsweise in EP-A-0 842 208, WO 99/54385, WO 00/22027, WO 00/22026 und WO 00/46321 offenbart werden, in Betracht. Des weiteren sind auch Poly-Spirobifluoren-Derivate, wie in EP-A-0 707 020, EP-A-0 894 107 und der nicht-offengelegten Anmeldeschrift DE 10143353.0 offenbart, eine Möglichkeit. Auch Polymere, die eine Kombination der beiden erstgenannten Strukturelemente enthalten, wie in WO 02/077060 offenbart, wurden bereits vorgeschlagen. Im allgemeinen sind für derartigen Einsatz Polymere, welche Polypara-Phenylen (PPP) als Strukturelement enthalten, möglich. Neben den oben bereits genannten Klassen kommen hier beispielsweise auch die sogenannten Leiter-PPPs ("Ladder-PPPs" = LPPP) (z. B. gemäß WO 92/18552), die Poly-Tetrahydropyrene (z. B. gemäß EP-A-699699), aber auch Ansa-Strukturen enthaltende PPPs (z. B. gemäß EP-A-690086) in Frage.

[0003] Wie in einigen der o. g. Anmeldeschriften bereits heraus gearbeitet wurde, ist es für die Erzeugung aller drei Emissionsfarben notwendig, bestimmte Comonomere in die entsprechenden Polymere einzupolymerisieren (vgl. z. B. WO 00/46321, DE 10143353.0 und WO 02/077060). So ist dann i. d. R. – ausgehend von einem blau emittierenden Grundpolymer ("backbone") – die Erzeugung der beiden anderen Primärfarben Rot und Grün möglich.

[0004] Des weiteren wurde berichtet, dass das Einfügen bestimmter Aryl-amino-Gruppierungen eine Verbesserung der Eigenschaften ergibt:

- WO 99/54385 beschreibt Polyfluorene, deren Effizienz und Einsatzspannung verbessert werden kann, indem Derivate von Triphenylamin, Tetraphenyl-p-diamino-benzol oder Tetraphenyl-4,4'-diamino-biphenyl in die Hauptkette der entsprechenden Polymere mit einpolymerisiert werden.
- DE-A-19846767 beschreibt Polyfluorene, bei denen ebenfalls die Effizienz und Einsatzspannung verbessert wird, indem substituierte Diarylamino-Einheiten in die Hauptkette eingebaut werden.
- WO 01/49769 beschreibt allgemein Polymere, welche Triarylamino-Gruppen enthalten, bei welchen mindestens eine der Arylgruppen eine Heteroarylgruppe darstellt. Besondere Vorteile dieser Polymere werden nicht beschrieben.
- WO 01/66618 beschreibt Copolymere, welche neben Aryleinheiten auch spezielle Triarylamino- bzw. Tetraaryl-p-diamino-arylen-einheiten in der Hauptkette enthalten. Die entsprechenden Aminobausteine enthalten dabei jeweils mit Trifluormethylgruppen substituierte Phenyle, die direkt an die Stickstoffatome gebunden sind, allerdings nicht in die Hauptkette eingebaut werden. Als Vorteil wird erwähnt, dass diese Materialien – v. a. im Gegensatz zu den Derivaten, welche in der o. g. WO 99/54385 genannt werden – eine besser einstellbare HOMO-Lage besitzen und dies deshalb in der Anwendung Vorteile erbringt.

[0005] Trotz der in den o. g. Anmeldeschriften zitierten Fortschritte gibt es immer noch einen erheblichen Bedarf an Verbesserung für entsprechende Materialien. U. a. auf folgenden Feldern ist noch ein deutlicher Verbesserungsbedarf zu sehen:

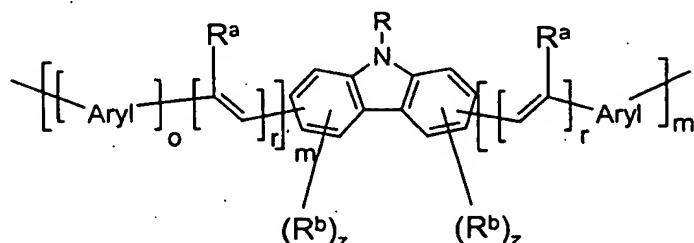
- (1) Die Strom-Spannungskennlinien müssen noch deutlich steiler werden, damit für Anwendungen große Helligkeit bei ausreichend niedrigen Spannungen erzielt wird und somit eine höhere Leistungseffizienz erzielt wird. Dies ist von enormer Bedeutung, da somit einerseits gleiche Helligkeit bei geringerem Energieverbrauch erzielt werden kann, was vor allem bei mobilen Applikationen (Displays für Handys, Pager, PDA etc.) sehr wichtig ist. Andererseits erhält man bei gleichem Energieverbrauch höhere Helligkeiten, was beispielsweise für Beleuchtungsanwendungen interessant sein kann.
- (2) Viele der beschriebenen BLAU emittierenden Polymere zeigen keine gesättigte tiefblaue Emission, sondern eine hellblaue Emission, deren Farbsättigung nicht für alle Anwendungen ausreichend ist.

Aufgabenstellung

[0006] Wie aus dieser Beschreibung des Stands der Technik ersichtlich ist, besteht daher weiterhin ein großer Bedarf an Verbesserungen auf dem Gebiet der lichtemittierenden Polymere.

[0007] Wir haben überraschend gefunden, dass – bisher unbekannte – Polymere, die bestimmte Carbazol-Einheiten enthalten, deutliche Verbesserungen, gerade auf den beiden o. g. Gebieten, d. h. der Steilheit der Strom-Spannungs-Kennlinien (und damit der Betriebsspannung) und der Farbe, ergeben. Diese sind daher Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

[0008] Gegenstand der Erfindung sind daher konjugierte Polymere, die 1 – 100 mol%, bevorzugt 5 – 100 mol%, besonders bevorzugt 10 – 100 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem Cycloalkylsystem mit 3 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder unsubstituiert sein kann, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder einem Alkylen-aryl-, Alkylen-cycloalkyl- oder Alkylen-heteroaryl-System mit linearer oder verzweigter Alkylkette mit 1 bis 16 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R¹ können potentiell an jeder freien Position sitzen;

Aryl sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenyl- bzw. Tolanyleneinheit; die möglichen Substituenten R¹ können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, oder Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂, wobei auch zwei oder mehrere Reste R¹ miteinander ein Ringsystem bilden können;

R^a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, oder Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂;

R^b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können, oder Cl, F, CN, N(R²)₂, B(R²)₂, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^b miteinander ein Ringsystem bilden können;

R² ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R¹ substituiert sein können;

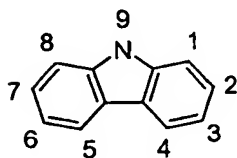
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, unter der Bedingung, dass o nicht 0 sein darf, wenn $m = 2$ ist;

r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1,

z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3.

[0009] Dabei sind verschiedene Verknüpfungen für die Carbazoleinheit in der Polymerkette möglich: Verknüpfung an nur einer der Stellen führt zu einer Endgruppe oder zum Einbau der Struktureinheit gemäß Formel (I) in die Seitenkette, Verknüpfung an zwei Stellen führt zur Inkorporation des Monomers in die Hauptkette des Polymers; der Einbau der Struktureinheit gemäß Formel (I) in die Hauptkette soll entweder über die 3,6- oder die 2,7-Position des Carbazols erfolgen oder aber auch über die 2,9- oder 3,9-Position, sofern in den letzten beiden Fällen R ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem beschreibt, damit die Konjugation des Polymers gewahrt bleibt. Besonders bevorzugt erfolgt der Einbau über die 3,6- oder die 2,7-Position oder über die 3,9-Position, sofern R ein aromatisches oder heteroaromatisches Ringsystem beschreibt. Ganz besonders bevorzugt erfolgt der Einbau über die 3,6- oder die 2,7-Position. Zur Klarheit wird die Nummerierung des Carbazols in folgender Struktur aufgezeigt:



[0010] Konjugierte Polymere im Sinne dieser Erfindung sollen Polymere sein, die in der Hauptkette hauptsächlich sp^2 -hybridisierte (bzw. teilweise auch sp -hybridisierte) Kohlenstoffatome enthalten, die auch durch entsprechende Heteroatome ersetzt sein können. Dies bedeutet im einfachsten Fall abwechselndes Vorliegen von Doppel- und Einfachbindungen in der Hauptkette. Hauptsächlich meint, dass natürlich auftretende Defekte, die zu Konjugationsunterbrechungen führen, den Begriff "konjugierte Polymere" nicht entwerten. Es sind jedoch keine Polymere gemeint, welche absichtlich eingefügte größere Mengen an nicht-konjugierten Segmenten enthalten. Des weiteren wird in diesem Anmeldetext ebenfalls als konjugiert bezeichnet, wenn sich in der Hauptkette beispielsweise Arylamineinheiten wie das Carbazol gemäß Formel (I) oder andere derartige Einheiten und/oder bestimmte Heterocyclen (d. h. Konjugation über N-, O-, oder S-Atome) und/oder metallorganische Komplexe (d. h. Konjugation über das Metallatom) befinden. Hingegen würden Einheiten wie beispielsweise einfache (Thio)Etherbrücken, Esterverknüpfungen, Amid- oder Imidverknüpfungen eindeutig als nicht-konjugierte Segmente definiert.

[0011] Die erfindungsgemäßen Polymere können neben den Einheiten gemäß Formel (I) noch weitere Strukturelemente enthalten. Dies sind u. a. solche, wie sie in den o. g. Patentanmeldungen bereits offenbart sind. Hier sei vor allem auch auf die relativ umfangreiche Auflistung in der oben schon erwähnten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Diese weiteren Struktureinheiten können beispielsweise aus den im Folgenden beschriebenen Klassen stammen:

1. Struktureinheiten, die das Polymergrundgerüst bilden können, bzw. BLAU emittierende Einheiten:

– Hier sind zunächst Poly-Phenylene und davon abgeleitete Strukturen bildende Einheiten zu nennen. Dies sind beispielsweise (jeweils substituierte oder unsubstituierte) ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 1,6- bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrene oder 2,7-Tetrahydropyrene. Auch entsprechende heterocyclische "Poly-Phenylene"-bildende Strukturen, wie beispielsweise 2,5-Thiophenylene, 2,5-Pyrrolylene, 2,5-Furanylene, 2,5-Pyridylene, 2,5-Pyrimidinylene oder 5,8-Chinolinylene kommen in Frage.

– Des weiteren sind komplexere Einheiten, wie die o. g. Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, mehrfach überbrückte Einheiten (z. B. kurze Teilsegmente der o. g. LPPP-Polymere), aber auch "doppelte Fluoren"-Einheiten (Indenofluorene) möglich. Auch diese können substituiert bzw. unsubstituiert sein. Auch entsprechende heterocyclische Strukturen, in denen beispielsweise einzelne Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome wie beispielsweise Schwefel ersetzt sind, kommen hier in Frage.

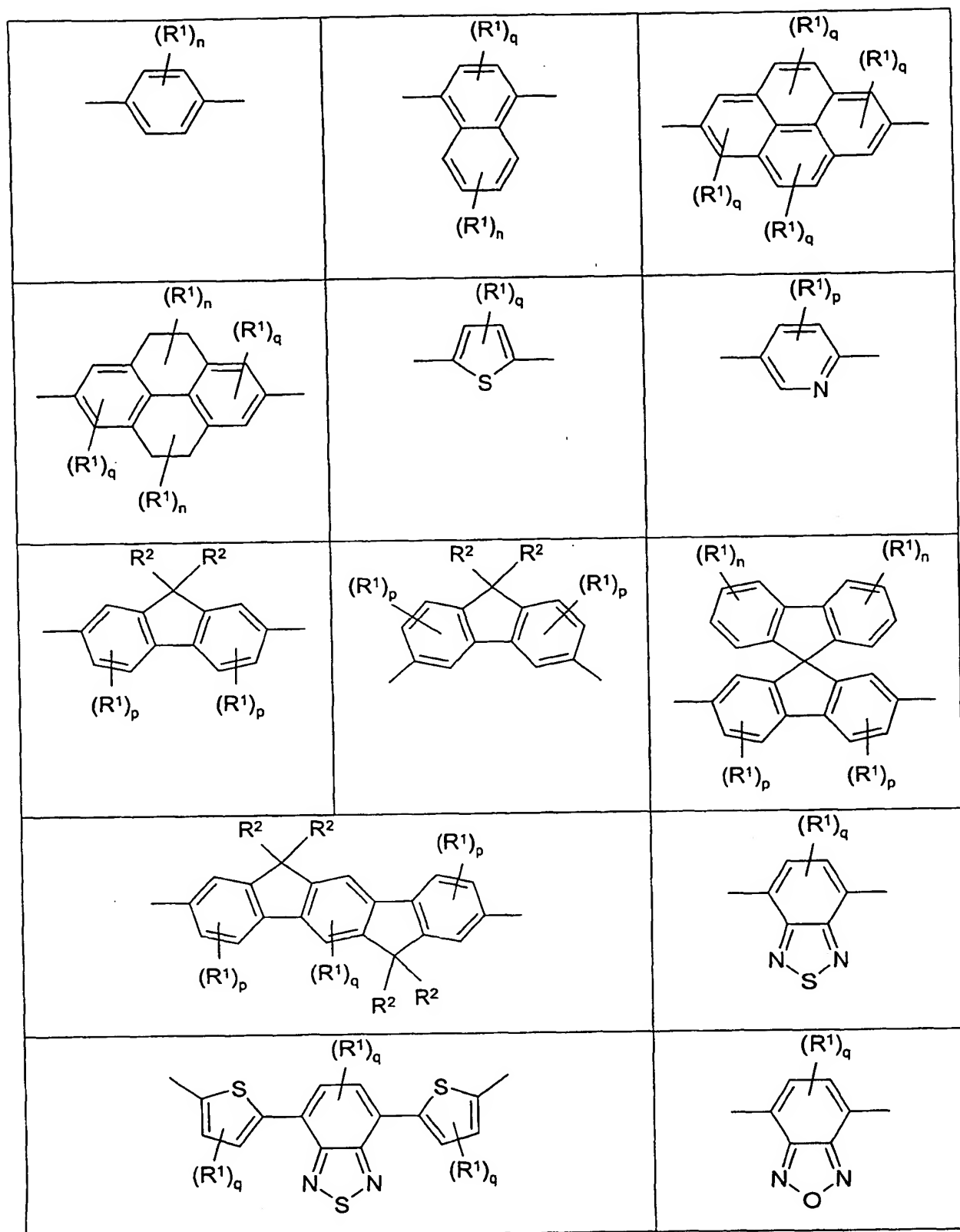
2. Struktureinheiten, die die Ladungsinjektions- bzw. Ladungstransporteigenschaften erhöhen. Dies kann sich sowohl auf die Elektroneninjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Oxadiazol-Einheiten) wie auch auf die Lochinjektions- oder -transporteigenschaften (wie beispielsweise Triarylamin-Einheiten) beziehen. Hier sei nochmals auf umfangreiche Auflistung derartiger Struktureinheiten in der oben zitierten Anmeldeschrift WO 02/077060 verwiesen; diese wird via Zitat als Bestandteil der vorliegenden Erfindung betrachtet. Ebenso kommen für diesen Zweck Naphthyl-arylamine in Frage, wie sie in der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10249723.0 beschrieben werden.

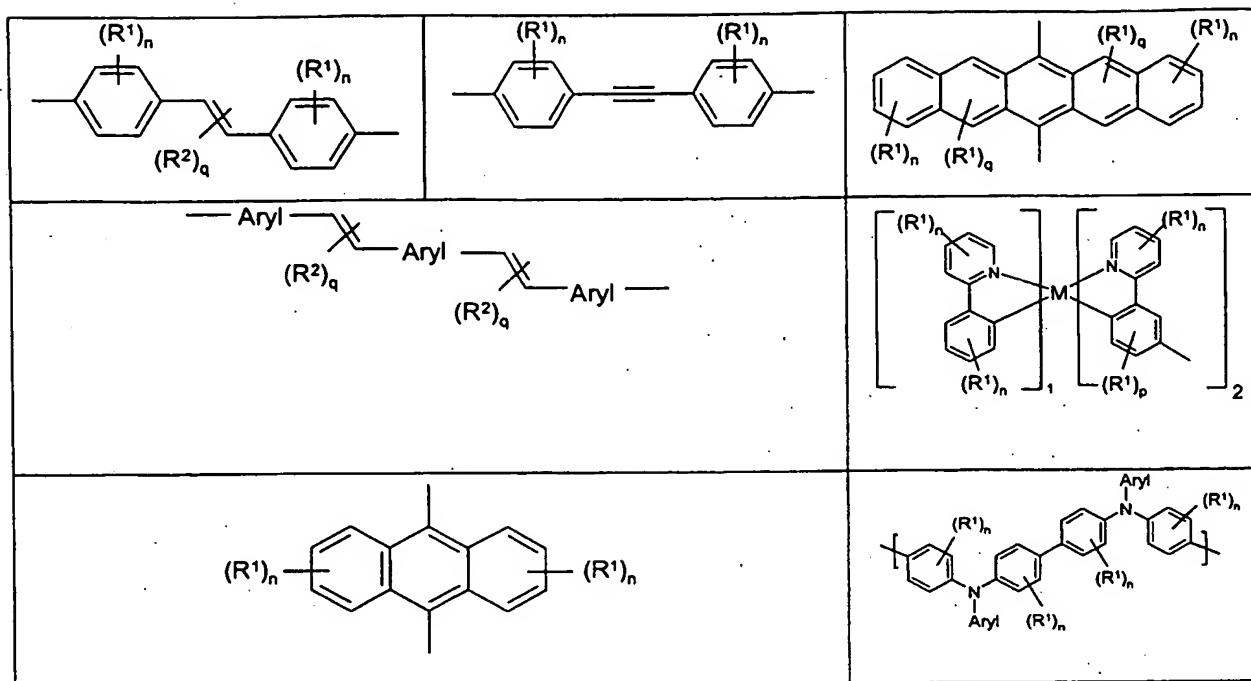
3. Struktureinheiten, die beispielsweise die Farbe der Emission verschieben, damit auch die Bandlücke des Polymers verändern und somit i. d. R. auch die Ladungsinjektions- bzw. -transporteigenschaften verändern:

– Hier sind beispielsweise weitere heterocyclische Verbindungen, wie die in der o. g. Anmeldung WO 02/077060 unter den Formeln (XX) bis (XXXV) genannten Strukturen zu nennen.

- Des weiteren sind hier auch Arylen-vinyl- oder Arylen-acetylen-Strukturen, wie substituierte oder unsubstituierte Stilbenylene, Tolanylene, Bisstyrylarylene, Bis(arylacetylen)-arylene zu nennen.
 - Schließlich kann auch der Einbau von größeren aromatischen Einheiten, wie zum Beispiel Chrysenen, Naphthacenen, Pentacenen, Perylenen oder Coronenen, den o. g. farbverschiebenden Effekt erzeugen.
4. Struktureinheiten, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen, und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können:
- Hier sind zunächst vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten, zu verstehen.
 - Besonders geeignet hierfür sind Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten.
 - Als Struktureinheiten für die erfindungsgemäßen Polymere kommen hier verschiedene Komplexe in Frage, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9 beschrieben sind.

[0012] Eine Auswahl bevorzugter weiterer Einheiten der erfindungsgemäßen Polymere sind in der folgenden Übersicht aufgelistet:





[0013] Die dabei verwendeten Symbole Aryl, R¹ und R² sind analog dem oben bereits beschriebenen zu verstehen.

n ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2, 3 oder 4;

p ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3;

q ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

M ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Rh oder Ir;

[0014] Mit den abgebildeten Einfachbindung ist jeweils die Verknüpfung zum nächsten Monomer symbolisiert; diese sollen hier keine Methylgruppen darstellen.

[0015] Die erfindungsgemäßen Polymere sind entweder Homopolymere, d. h. sie enthalten dann nur eine Struktur der Formel (I), oder es sind Copolymere. Hierbei kann es bevorzugt sein, dass diese entweder mehrere verschiedene Struktureinheiten gemäß Formel (I) enthalten, oder neben einer oder mehrerer Struktureinheiten) gemäß Formel (I), eine oder mehrere der oben beschriebenen bzw. aufgezählten Struktureinheiten enthalten.

[0016] Die erfindungsgemäßen Copolymere können sowohl statistische als auch alternierende oder auch blockartige Strukturen aufweisen oder auch mehrere dieser Strukturen abwechselnd besitzen. Durch das Verwenden mehrerer verschiedener Strukturelemente können Eigenschaften wie Löslichkeit, Festphasenmorphologie, Farbe etc. eingestellt werden.

[0017] Wie oben beschrieben, enthalten besonders bevorzugte erfindungsgemäße Polymere mindestens 10 mol% Struktureinheiten gemäß Formel (I). Gerade für die Anwendung in den genannten PLEDs als emittierendes Material hat sich ein Anteil in dieser Größenordnung als günstig erwiesen. Für andere Anwendungen, z. B. als Ladungstransportschicht in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), kann sich auch ein deutlich höherer Anteil (bis zu 100 mol%) als günstig erweisen.

[0018] Für bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Pyridin, Chinoxalin, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches an den freien Positionen 0 bis 3 Substituenten R¹ trägt, oder einem Alkylen-aryl- oder Alkylen-heteroaryl-Ringsystem, dessen Alkylen-Kette linear oder verzweigt sein kann und aus 1 bis 16 C-Atomen besteht, und dessen Aryl- und Heteroaryl-System aus den oben im einzelnen aufgeführten Systemen besteht, welche an den freien Positionen 0 bis 3 Substituenten R¹ tragen;

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R¹ können, wenn vorhanden, an jeder freien Position sitzen;

R¹, R², R^a, R^b, r, z sind analog den oben gemachten Angaben;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

die Verknüpfung der Struktureinheit gemäß Formel (I) in die Hauptkette des Polymers erfolgt über die 3,6- oder

2,7-Position oder über die 2,9- oder 3,9-Position, sofern R eine aromatische oder heteroaromatische Einheit ist.

[0019] Für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Pyridin, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welche unsubstituiert oder mit einem Substituenten R^1 substituiert sind, oder einem 9,9'-substituierten Fluoren oder einem Methylen-aryl- oder Methylen-heteroaryl-Ringsystem, dessen Aryl- bzw. Heteroaryl-System aus den oben im einzelnen aufgeführten Systemen besteht, welche dasselbe Substitutionsmuster tragen können wie die oben genannten Systeme;

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 20 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R^1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

R^1 , R^2 , R^a , R^b , r sind analog den oben gemachten Angaben;

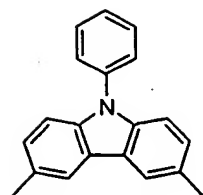
m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

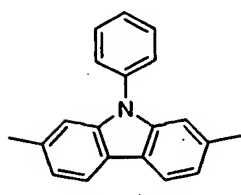
z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1

die Verknüpfung der Struktureinheit gemäß Formel (I) in die Hauptkette des Polymers ist über die 3,6-Position, die 2,7-Position oder die 3,9-Position, sofern R ein Aryl- oder Heteroaryl-System ist.

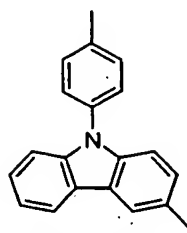
[0020] Besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) sind substituierte oder unsubstituierte Strukturen gemäß den abgebildeten Formeln (II) bis (XXXI), wobei die Einzelbindungen die Verknüpfung im Polymer definieren und potentielle Substituenten wegen der besseren Übersichtlichkeit i. d. R. nicht abgebildet sind:



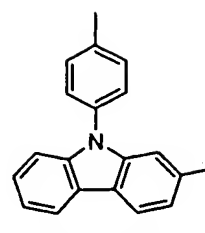
Formel (II)



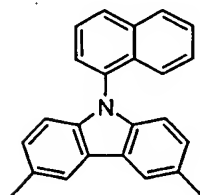
Formel (III)



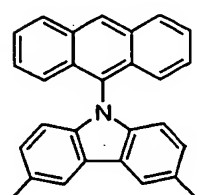
Formel (IV)



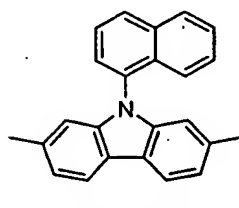
Formel (V)



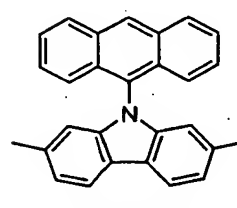
Formel (VI)



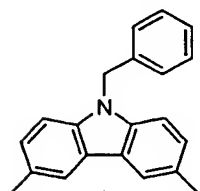
Formel (VII)



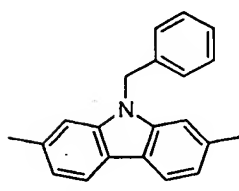
Formel (VIII)



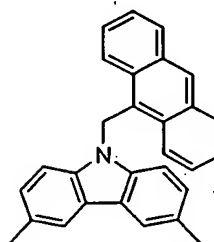
Formel (IX)



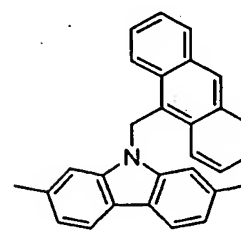
Formel (X)



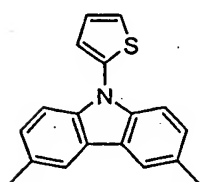
Formel (XI)



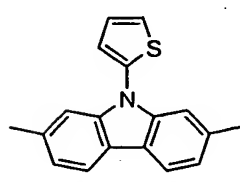
Formel (XII)



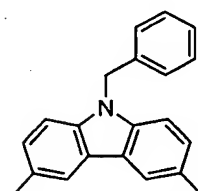
Formel (XIII)



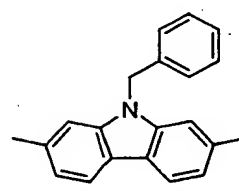
Formel (XIV)



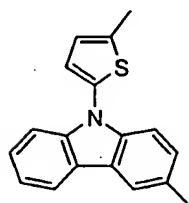
Formel (XV)



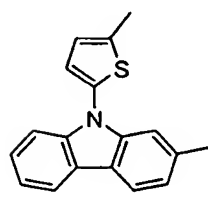
Formel (XVI)



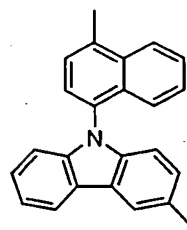
Formel (XVII)



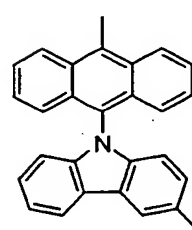
Formel (XVIII)



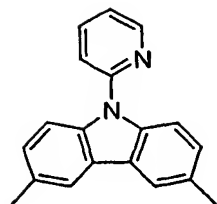
Formel (XIX)



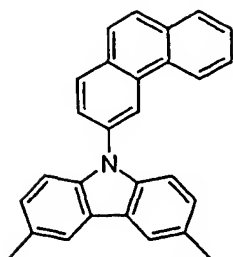
Formel (XX)



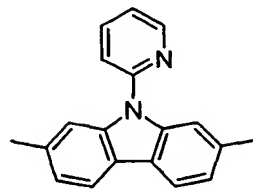
Formel (XXI)



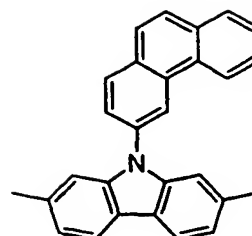
Formel (XXII)



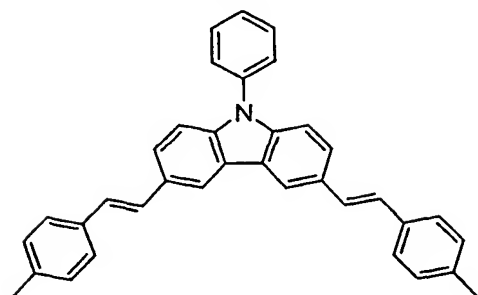
Formel (XXIII)



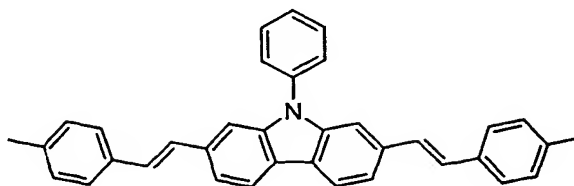
Formel (XXIV)



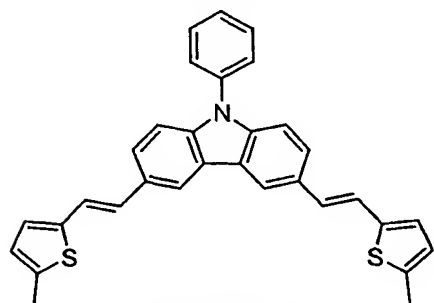
Formel (XXV)



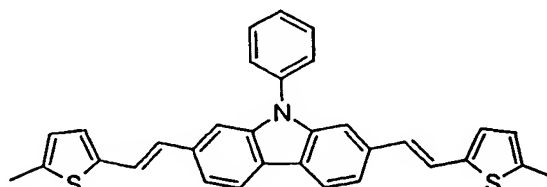
Formel (XXVI)



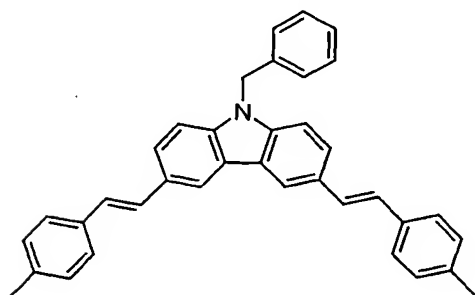
Formel (XXVII)



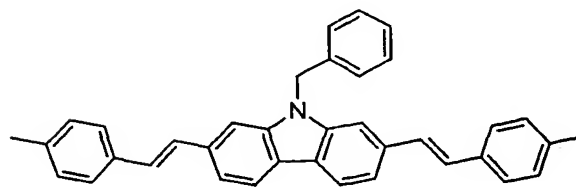
Formel (XXVIII)



Formel (XXIX)



Formel (XXX)



Formel (XXXI)

[0021] Für ganz besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) gilt folgendes:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Naphthalin, Anthracen, oder Phenanthren, welche unsubstituiert oder mit einem Substituenten R¹ substituiert sind, oder einem Benzyl-Ringsystem, dessen Phenylgruppe dasselbe Substitutionsmuster tragen kann wie die oben genannten Systeme;

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 20 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R¹ können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

R¹, R², r sind analog den oben gemachten Angaben;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1;

o ist bei jedem Auftreten gleich 1.

[0022] Dabei erfolgt die Verknüpfung in die Polymerkette über die 3,6- oder die 2,7-Position des Carbazols.

[0023] Auch wenn dies aus der Beschreibung hervorgeht, sei hier nochmals explizit darauf verwiesen, dass sowohl die Struktureinheiten gemäß Formel (I), als auch jene gemäß den Formeln (II) bis (XXXI) unsymmetrisch substituiert sein können, d. h. an einer Einheit unterschiedliche Substituenten R^1 vorhanden sein können, bzw. diese auch an unterschiedlichen Positionen gebunden sein können.

[0024] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen in der Regel 10 bis 10000, bevorzugt 50 bis 5000, besonders bevorzugt 50 bis 2000 Wiederholeinheiten auf. Dabei beträgt die Polydispersität PD bevorzugt weniger als 10, besonders bevorzugt weniger als 5.

[0025] Die nötige Löslichkeit wird v. a. durch die Substituenten R^1 , sowohl an Strukturen gemäß Formel (I), als auch an solchen, die wie oben geschildert, in entsprechenden Copolymeren noch zusätzlich vorhanden sind, erreicht.

[0026] In der Regel ist es deshalb nötig, dass im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nicht-aromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind. Bevorzugt sind dabei mindestens 4, besonders bevorzugt mindestens 8 C-Atome. Einzelne dieser C-Atome können auch noch durch O oder S ersetzt sein. Dies schließt nicht aus, dass ein gewisser Anteil von Wiederholeinheiten, sowohl solche gemäß Formel (I) als auch anderer Strukturtypen, keine weiteren nicht-aromatischen Substituenten tragen.

[0027] Es ist bevorzugt, keine langkettigen Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen, bevorzugt keine mit mehr als 8 C-Atomen, besonders bevorzugt keine mit mehr als 6 C-Atomen in einer linearen Kette zu haben, um die Morphologie des Filmes nicht zu verschlechtern.

[0028] Nicht-aromatische C-Atome sind, wie in der Beschreibung für R^1 , in entsprechenden geradkettigen, verzweigten oder cyclischen Alkyl- oder Alkoxyketten enthalten.

[0029] Bevorzugt sind deshalb weiterhin erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 10 C-Atomen, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 14 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert ist.

[0030] Weiterhin besonders bevorzugt sind deshalb erfindungsgemäße Polymere, bei denen gilt:

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 8 C-Atomen, oder eine Arylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert ist.

[0031] Die erfindungsgemäßen Polymere weisen gegenüber dem o. g. Stand der Technik u. a. folgende überraschenden Vorteile auf:

- Der Strom bei gegebener Spannung ist bei vergleichbaren Polymeren bei der Verwendung in PLEDs deutlich höher (vgl. Angaben in Tabelle 2 und in **Abb. 1**), d.h. die Strom-Spannungskennlinie ist steiler, wenn das Polymer Struktureinheiten der Formel (I) enthält. Dies bringt für die Anwendung – wie oben bereits ausgeführt – deutliche Vorteile, da somit das Ziel, effiziente Vollfarbdisplays mit geringerem Energieverbrauch zu erzeugen, ermöglicht wird. Überraschend hat die Verwendung von erfindungsgemäßen Polymeren für die Erzeugung blauer Emission noch weitere Vorteile: die Emissionsfarbe wird noch tiefer (d. h. tiefblau), als diejenige bei analogen Polymeren ohne Struktureinheiten gemäß Formel (I). (vgl. beispielsweise Polymere P1 und P2 mit Polymer V1 und V2).

- Entsprechende Copolymere können so aufgebaut werden, dass diese alle Grundfarben (Rot, Grün, Blau) emittieren können.

- Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist i. d. R. gut, d. h. in Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Methylanisol oder Methylnaphthalin, sind die Polymere in Konzentrationen von 1 bis mindestens 30 g/L (je nach Molekulargewicht) löslich.

[0032] Die erfindungsgemäßen Polymere werden in der Regel durch Polymerisation von einem oder mehreren Monomeren, von denen mindestens eines Strukturen der Formel (I) enthält, hergestellt.

[0033] Entsprechende Polymerisationsreaktionen gibt es prinzipiell relativ viele verschiedene; es haben sich jedoch die im folgenden aufgeführten Typen, die alle zu C-C-Verknüpfungen führen, besonders bewährt:

(A) Polymerisation gemäß SUZUKI: Hierbei werden als Monomere zum einen Bishalogenide, zum anderen Bisboronsäuren und entsprechende -derivate oder entsprechende Monohalogenid-monoboronsäurederivate eingesetzt und unter Palladiumkatalyse, in Anwesenheit von Lösemitteln und unter basischen Bedingungen gekuppelt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits vielfach beschrieben. Es gibt eine ganze Reihe von Vorschlägen, wie derartige Reaktionen effizient ablaufen und zu hochmolekularen Polymeren führen; diese sind u. a. in den folgenden Stellen aufgeführt: (i) EP 707.020, (ii) EP 842.208, (iii) EP 1.025.142, (iv) WO 00/53656, (v) der nicht oftenelegten Anmeldeschrift DE 10159946.3 und (vi) in den darin zitierten Literaturstellen. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

(B) Polymerisationen gemäß YAMAMOTO: Hierbei werden als Monomere ausschließlich Bishalogenide verwendet. Diese werden in Anwesenheit von Lösemitteln, einer Nickel-Verbindung und gegebenenfalls ei-

nes Reduktionsmittels sowie weiterer Liganden durchgeführt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits mehrfach beschrieben. Es gibt einige Vorschläge, wie derartige Reaktionen effizient ablaufen und zu hochmolekularen Polymeren führen; diese sind u. a. in den folgenden Stellen aufgeführt: (i) M. Ueda et al., *Macromolecules*, 1991, 24, 2694; (ii) T. Yamamoto et al., *Macromolecules* 1992, 25, 1214; (iii) T. Yamamoto et al., *Synth. Met.* 1995, 69, 529–31; (iv) T. Yamamoto et al., *J. Organometallic Chem.* 1992, 428, 223; (v) I. Colon et al., *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.* 1990, 28, 367; (vi) T. Yamamoto et al., *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 341. (vii) Ein gut funktionierendes Verfahren ist auch noch in der noch nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10241814.4 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet. (C) Polymerisationen gemäß STILLE: Hierbei werden als Monomere zum einen Bishalogenide, zum anderen Bisstannane oder entsprechende Monohalogenidmonostannane eingesetzt und unter Palladiumkatalyse in Anwesenheit von Lösemitteln gekuppelt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits beschrieben. Sie sind allerdings noch nicht so weit ausgearbeitet, wie dies bei der SUZUKI- oder YAMAMOTO-Kupplung der Fall ist. Ein konjugiertes Polymer, welches durch STILLE-Kupplung erhalten wurde, wird z. B. in W. Schorff et al., *J. Opt. Soc. Am.* 8 1998, 15, 889 beschrieben. Eine Übersicht über die Möglichkeiten und die Schwierigkeiten der STILLE-Reaktion gibt u. a. V. Farina, V. Krishnamurthy, W. J. Scott (Hers.) "The Stille Reaction" 1998, Verlag: Wiley, New York, N. Y. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

[0034] Für Polymere, die Doppelbindungen (Alken-Einheiten) enthalten, kommen auch folgende Methoden zur Polymerisation in Frage:

(D) Polymerisation gemäß WITTIG-HORNER: Hierbei werden als Monomere zum einen Bisaldehyde, zum anderen Bisphosphonate oder entsprechende Monoaldehyd-monophosphonate eingesetzt und unter basischen Bedingungen in Anwesenheit von Lösemitteln zu den entsprechenden Alkenverbindungen umgesetzt. Derartige Reaktionen, welche zu konjugierten Polymeren führen, sind bereits beschrieben: (i) A. P. Davey, A. Drury, S. Maier, H. J. Byrne, W. J. Blau, *Synth. Met.* 1999, 103, 2478–2479, (ii) S.-H. Jin, J.-E. Jung, I.-S. Yeom, S.-B. Moon, K. Koh, S.-H. Kim, Y.-S. Gal, *Eur. Polym. J.* 2002, 38, 895–901. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

(E) Polymerisation nach Precursor-Methoden (beispielsweise Sulfoxy Precursor Methode):

Ausgehend von Bis(chlormethyl)-Verbindungen, die in der Lage sind ein Chinodimethan zu bilden, werden zunächst durch einseitige Substitution Alkylthiomethyl-Chlormethyl-Intermediate erhalten. Daraus wird durch Oxidation das Sulfoxid gewonnen. Dieses Vorläufer-Monomer wird unter Bedingungen der Gilch-Polymerisation umgesetzt, wobei das effektive Monomer ein Alkylsulfoxychinodimethan ist. Das somit erhaltene relativ temperaturstabile Vorläufer-Polymer stellt ein Poly(arylen alkylsulfoxyethylen) dar, das durch reine Temperaturbehandlung unterhalb 200°C Alkylsulfonsäure eliminiert, unter Bildung des vollständig konjugierten Polymers. Diese Reaktionen sind u. a. in den folgenden Stellen aufgeführt: (i) WO 00/35987 (ii) A. Issaris, D. Vanderzande, *Macromolecules* 1998, 31, 4426–4431. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

[0035] Die eigentliche Polymerisation (Polykondensation) (vgl. auch die Angaben bei den Beispielen) läuft allgemein dadurch ab, dass das/die Monomer(e) in einem geeigneten Konzentrationsbereich in Lösung mit den entsprechenden Katalysatoren und/oder Hilffsystemen zur Reaktion gebracht werden. Dabei kann es vorteilhaft sein, durch geringe Abweichungen von der idealen Stöchiometrie, bzw. durch das Vorhandensein geringer Mengen mono-funktioneller Verbindungen, eine Molekulargewichtsbegrenzung durchzuführen. Die Reaktion wird i. d. R. bis zum gewünschten Molekulargewicht durchgeführt (dabei kann beispielsweise Prozesskontrolle über Viskositätsmessung, etc. erfolgen). Danach wird die Reaktion abgebrochen. Dies kann auf verschiedene Weise erfolgen. Um reaktive Endgruppen zu vermeiden, hat es sich bewährt, ein sogenanntes "Endcapping" durchzuführen, d. h. nach Erreichen des gewünschten Molekulargewichts werden monofunktionelle Verbindungen zugegeben. Bei den Reaktionstypen A, C und D kann dies auch doppelt erfolgen, d. h. man gibt zuerst eine/mehrere monofunktionelle Verbindungen) des einen Typs (z. B. Monohalogenid) und anschließend des anderen Typs (z. B. Monoboronsäurederivat) zu.

[0036] Danach müssen die synthetisierten Polymere zunächst vom Reaktionsmedium abgetrennt werden. Dies geschieht in der Regel durch Ausfällen in einem Nicht-Lösemittel. Anschließend müssen die erhaltenen Polymere aufgereinigt werden, da gerade der Gehalt an organischen niedermolekularen Verunreinigungen und auch der Ionengehalt bzw. Gehalt an sonstigen anorganischen Verunreinigungen teilweise sehr starke Auswirkungen auf die Anwendungseigenschaften der Polymere in PLEDs oder auch anderen Applikationen haben. So können niedermolekulare Bestandteile zum einen die Effizienz erheblich absenken, aber auch die operative Lebensdauer dramatisch verschlechtern (z. B. durch Diffusion etc. während des Betriebs). Analoges gilt für die Anwesenheit von anorganischen Verunreinigungen. Geeignete Reinigungsverfahren sind einerseits Umfällvorgänge, bei denen das Polymer wiederholt gelöst und in einem Nicht-Lösemittel gefällt wird. Es ist dabei sinn-

voll, die Polymerlösung über einen Filter zu geben, um von ungelösten Bestandteilen (chemisch oder physikalisch vernetzten Gelpartikel) und auch Staübparkeln abzutrennen. Eine weitere Möglichkeit ist das Verwenden von Ionenaustauschern, um den Gehalt an Ionen zu verringern. Hierbei kann auch das Ausrühren einer Polymerlösung mit einer wässrigen Lösung, welche z. B. chelatisierende Liganden enthält, helfen. Auch weitere organische oder anorganische Extraktionsverfahren, z. B. mit Lösemittel / Nicht-Lösemittelgemischen oder mit überkritischem CO₂, können hier deutliche Verbesserungen bringen.

[0037] Um die entsprechenden erfindungsgemäßen Polymere beispielsweise durch die o.g. Verfahren herstellen zu können, benötigt man – wie beschrieben – die entsprechenden Monomere.

[0038] Für Strukturen gemäß Formel (I) können diese beispielsweise wie im folgenden beschrieben, erhalten werden:

- Die Synthese von 3,6-Dibromcarbazol erfolgt durch Bromierung des Carbazols, wie in der Literatur beschrieben: Smith et al., Tetrahedron 1992, 48(36), 7479-7488.
- Die Synthese von 2,7-Dibromcarbazol erfolgt durch Aufbau des Carbazols, wie in der Literatur beschrieben: Tidwell et al., Eur. J. Med. Chem. 1997, 32(10), 781-793.
- Eine entsprechende Funktionalisierung, die eine Verwendung als Monomere ermöglicht (also z. B. Einführung von Halogen-Endgruppen), kann entweder an den Vorstufen erfolgen oder als letzter Schritt an dem bereits vollständig aufgebauten monomeren Grundgerüst. Beide Varianten haben, je nach angestrebter Zielstruktur, sowohl Vor- als auch Nachteile.
- Vorab können die Funktionalitäten bereits vorhanden sein, wenn diese bei der Reaktion zum entsprechenden Monomer gemäß Formel (I) entweder nicht oder sehr erschwert reagieren. Dies kann z. B. der Fall sein bei einfacher Substitutionsreaktion oder, wenn man unterschiedliche Reaktivitäten (z. B. Iod gegenüber Brom, bzw. Brom gegenüber Chlor) ausnutzen kann. So kann beispielsweise ein Monomer gemäß Strukturformeln (III) unter Ausnutzung der Selektivität von Iod gegenüber Brom hergestellt werden, wie dies unten in Beispiel 2 beschrieben ist.
- Andererseits kann es auch vorteilhaft sein (bei z. B. vorliegender Substitution bzw. dirigierenden Resten), zunächst den N-substituierten Carbazolgrundkörper aufzubauen und in einem letzten Schritt das Halogenid einzuführen. So ist es beispielsweise für Strukturen gemäß Formel (II) möglich, in die 3 und 6 Positionen des Carbazols Brom einzuführen (beispielsweise durch milde NBS-Bromierung, vgl. z. B. Creason et al., J. Org. Chem. 1972, 37, 4440), wenn an dem N-Arylsubstituenten in para-Stellung ein Substituent vorhanden ist. Wie oben geschildert, kann dieses Verfahren bei Vorhandensein (i) entsprechender blockierender Substituenten, (ii) entsprechend dirigierender Reste oder (iii) aktivierter bzw. deaktivierter Heterocyclen auch für weitere Strukturen gemäß Formel (I) im allgemeinen angewendet werden.
- Die N-Alkylierung oder N-Benzilylierung von Carbazolen ist in der Literatur bekannt. Ebenso können N-Alkyl-aryl- und N-Cycloalkyl-Carbazole gewonnen werden. Die Synthese erfolgt durch Reaktion des Carbazols mit einem Alkylierungsmittel unter basischen Bedingungen, wie beispielsweise beschrieben in: M. E. Wright, M.-J. Jin, J. Org. Chem. 1989, 54, 965-968.
- Die N-Arylierung des Carbazols kann gemäß Hartwig-Buchwald erfolgen und wird für Carbazol beispielsweise beschrieben in: M. Watanabe, M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, Tetrahedron Lett. 2000, 41, 481-483.
- Ausgehend von den so erzeugten Halogenidderivaten können über Standardverfahren entsprechende Bisboronsäurederivate bzw. Bisstannanderivate (die für die o. g. Polymerisationsverfahren der Typen A und C benötigt werden) hergestellt werden. Diese Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt und bestehen i. d. R. darin, das vorhandene Halogen gegen ein Metall auszutauschen (z. B. Magnesium, Lithium) und dieses dann mit einer Boresterverbindung bzw. einer Trialkylzinnhalogenverbindung umzusetzen. Für die Herstellung von Boronsäurederivaten sind auch katalytische Verfahren zur direkten Umsetzung der Halogenide mit beispielsweise Diboranen unter Anwesenheit von Palladium bekannt. Entsprechende Monohalogenid-monoboronsäure-Derivate bzw. Monohalogenid-monostannan-Verbindungen sind bei geeigneter Stöchiometrie auch erhältlich.
- Ausgehend von den Halogenidderivaten können ebenfalls die entsprechenden Bisaldehydderivate, die für das o. g. Polymerisationsverfahren des Typs D benötigt wird, hergestellt werden. Dieses Verfahren ist dem Fachmann hinlänglich bekannt und besteht i. d. R. darin, das vorhandene Halogen gegen ein Metall auszutauschen (z. B. Magnesium, Lithium) und dieses dann mit Ameisensäurederivat (z. B. Dimethylformamid) umzusetzen.
- Die entsprechenden Phosphonatderivate, die für das o. g. Polymerisationsverfahren des Typs D benötigt werden, können ausgehend von den entsprechenden Methylenhalogenidverbindungen erzeugt werden, die dann mit phosphoriger Säure Trialkylester umgesetzt werden. Derartige Verfahren sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

[0039] Die Synthese der weiteren Monomere, welche zu Strukturen führen, die nicht denen der Formel (I) entsprechen, die aber oben beschrieben wurden, ist in den bereits oben genannten Anmeldeschriften und Paten-

ten ausführlich beschrieben.

[0040] Einen guten Überblick hierzu gibt dabei die Anmeldeschrift WO 021077060, die dort gemachten entsprechenden Ausführungen werden via Zitat als Bestandteil dieser Anmeldung betrachtet.

[0041] Die so erhaltenen Polymere können als Einzelkomponente in unten näher beschriebenen Anwendungen verwendet werden. Sie können auch als Blends (Mischungen des Polymers mit weiteren polymeren oder niedermolekularen Komponenten) verwendet werden. Gegenstand der Erfindung ist also auch ein Blend des erfindungsgemäßen Polymers mit anderen konjugierten oder nichtkonjugierten Polymeren.

[0042] Bekannt und Stand der Technik ist weiterhin, dass Blends (Mischungen) von nichtkonjugierten Polymeren wie zum Beispiel PVK (Poly-vinylcarbazol) mit niedermolekularen Metallkomplexen, welche einen Transfer sogenannter Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren können, in effizienter Elektrolumineszenz des Metallkomplexes resultieren. Solche Mischungen werden beispielsweise beschrieben von Chen et al. (F.-C. Chen, Y. Yang, M. E. Thompson, J. Kido, Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 2308-2310). Während reine Metallkomplexe für eine Anwendung in einem aufwändigen und teuren Prozess aufgedampft werden müssen, bieten diese Blends den Vorteil, dass sie aus Lösung einfacher und kostengünstiger verarbeitbar sind. Jedoch sind die Betriebsspannungen für solche Systeme mit nicht-konjugierten Polymeren sehr hoch, was in einer sehr niedrigen Leistungseffizienz resultiert.

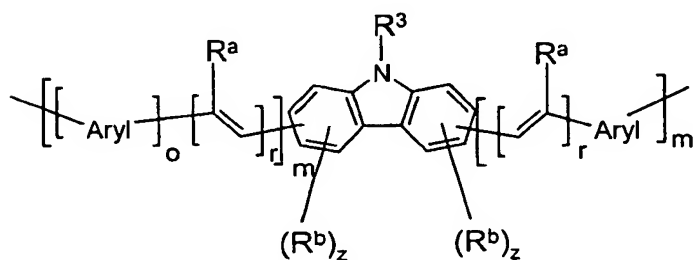
[0043] Blends aus niedermolekularen Metallkomplexen, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, mit konjugierten Polymeren sind in der Literatur ebenfalls beschrieben. Guo et al. (T. F. Guo, S. C. Chang, Y. Yang, R. C. Kwong, M. E. Thompson, Organic Electronics 2000, 1, 15) und O'Brien et al. (D. F. O'Brien, C. Giebler, R. B. Fletcher, J. Cadlby, L. C. Pallis, D. G. Lidzey, P. A. Lane, D. D. C. Bradley, W. Blau, Synth. Met. 2001, 116, 379) beschreiben gute Quanteneffizienzen mit Blends aus einem Platin-Porphyrin-Komplex mit Polyfluorenen, wobei in beiden Fällen die Effizienzen niedriger sind als bei vergleichbaren Devices aufgebaut aus kleinen Molekülen. Zhu et al. (W. Zhu, Y. Mo, M. Yuan, W. Yang, Y. Cao, Appl. Phys. Lett. 2002, 80, 2045-2047) beschreibt einen Blend aus einem löslichen Iridium-Phenylpyridin-Komplex mit einem Poly-para-phenylen. Hier wurden bessere, aber weiterhin relativ niedrige, Quanteneffizienzen gemessen. Insbesondere wurden für dieses System sehr hohe Spannungen für gute Effizienzen benötigt, die einer technischen Anwendung im Wege stehen würden.

[0044] Für eine technische Anwendung besteht hier also noch weiterhin großer Verbesserungsbedarf.

[0045] Überraschend wurde gefunden, dass – bisher unbekannte – Blends (also Mischungen) aus den im folgenden beschriebenen Polymeren mit Dendrimeren und/oder niedermolekularen Verbindungen und eventuell, aber nicht notwendigerweise, einem weiteren konjugierten oder auch nicht-konjugierten Polymer für die Anwendung hier unerwartete Vorteile bringen. Wie schon die erfindungsgemäßen Polymere enthaltend Struktureinheiten gemäß Formel (I) resultieren auch diese neuen Blends in steileren Strom-Spannungs-Kennlinien und damit in niedrigeren Betriebsspannungen.

[0046] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind also Blends (Mischungen) enthaltend

(A) 5 – 99,5 Gew.-% konjugierte Polymer (POLY2), das 1 – 100 mol%, bevorzugt 5 – 100 mol%, besonders bevorzugt 10 – 100 mol% Einheiten gemäß Formel (XXXII)



Formel (XXXII)

enthält, wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer linearen oder verzweigten Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, einem Cycloalkylsystem mit 3 bis 40 C-Atomen, das substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches jeweils substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder einem Alkylen-aryl-, Alkylen-cycloalkyl- oder Alkylen-heteroaryl-System, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R¹ können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein;

Aryl sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit; die möglichen Substituenten R¹ können dabei potentiell an

jeder freien Position sitzen;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere N-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden können;

R^a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere N-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$;

R^b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere N-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^b miteinander ein Ringsystem bilden können;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, unter der Bedingung, dass o nicht 0 sein darf, wenn m = 2 ist;

r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1,

z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3.

(B) 0,5 – 95 Gew.-% mindestens eines organischen oder metallorganischen Dendrimers oder mindestens eines niedermolekularen Moleküls im Molekulargewichtsbereich < 10.000 bedeutet (VERB1), welches im reinen oder verdünnten Film zu Fluoreszenz oder Phosphoreszenz befähigt ist, und welches eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln, bevorzugt Toluol, Xylol, Anisol, THF, Methylanisol oder Methylnaphthalin, aufweist, um im Blend gemeinsam mit dem Polymer aus Lösung in diesem Lösungsmittel verarbeitet zu werden.

[0047] Bevorzugt beträgt der Anteil des Dendrimers oder der niedermolekularen Verbindung im Blend 0,5 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 50 Gew.-%, insbesondere 2 bis 25 Gew.-%.

[0048] Bevorzugt beträgt der Anteil des Polymeren (POLY2) im Blend 20 bis 99,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 50 bis 99 Gew.-%, insbesondere 75 bis 98 Gew.-%.

[0049] Unter Dendrimer soll hier eine hochverzweigte Verbindung verstanden werden, die aus einem multifunktionellen Zentrum (core) aufgebaut ist, an das in einem regelmäßigen Aufbau verzweigte Monomere gebunden werden, so dass eine baumartige Struktur erhalten wird. Dabei können sowohl das Zentrum, als auch die Monomere beliebige verzweigte Strukturen annehmen, die sowohl aus rein organischen Einheiten, als auch Organometallverbindungen oder Koordinationsverbindungen bestehen. Dendrimer soll hier allgemein so verstanden werden, wie dies beispielsweise in M. Fischer, F. Vögtle, Angewandte Chemie, Int. Ed. 1999, 38, 885–905 beschrieben ist.

[0050] Die Struktureinheit gemäß Formel (XXXII) ist Bestandteil von Homopolymeren und Copolymeren, wie bereits für die Struktureinheit gemäß Formel (I) beschrieben. Dabei kommen auch hier dieselben Comonomere wie beispielsweise die oben gezeigten Monomere M1 bis M23 in Frage. Die Synthese dieser Polymere kann nach den oben beschriebenen Methoden durchgeführt werden. Dabei hat sich gezeigt, dass für Blends, die aus dem Singulett-Zustand Licht emittieren, ein Anteil im Bereich von 10% Struktureinheiten gemäß Formel (XXXII) im Polymeren gute Ergebnisse erzielt. Für andere Anwendungen, insbesondere für Blends, die aus dem Triplett-Zustand Licht emittieren, kann es bevorzugt sein, einen höheren Anteil als 10% Struktureinheiten gemäß Formel (XXXII) im Polymeren vorliegen zu haben. Bevorzugt ist also für Blends, die aus dem Triplettzustand Licht emittieren, ein Anteil von 20 – 100 % Struktureinheiten gemäß Formel (XXXII). Besonders bevorzugt ist für diese Blends ein Anteil von 30 – 100 % Struktureinheiten gemäß Formel (XXXII).

[0051] Für bevorzugte Polymere POLY2 gilt folgendes:

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer linearen oder verzweigten Alkylkette mit 1 bis 40

C-Atomen, die substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Pyridin, Chinoxalin, Fluoren, Spirobifluoren, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welches an den freien Positionen 0 bis 3 Substituenten R^1 trägt, oder einem Alkylen-aryl- oder Alkylenheteroaryl-Ringsystem, dessen Alkylen-Kette linear oder verzweigt sein kann und aus 1 bis 16 C-Atomen besteht und dessen Aryl- und Heteroaryl-System aus den oben im einzelnen aufgeführten Systemen besteht, welche an den freien Positionen 0 bis 3 Substituenten R^1 tragen; die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe Bedeutung wie bereits oben für bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) beschrieben.

[0052] Für besonders bevorzugte Polymere POLY2 gilt folgendes:

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer linearen oder verzweigten Alkylkette mit 2 bis 30 C-Atomen, die substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Pyridin, Naphthalin, Anthracen, Pyren oder Phenanthren, welche unsubstituiert oder mit einem Substituenten R^1 substituiert sind, oder einem 9,9'-substituierten Fluoren oder einem Methylen-aryl- oder Methylenheteroaryl-Ringsystem, dessen Aryl- bzw. Heteroaryl-System aus den oben im einzelnen aufgeführten Systemen besteht, welche dasselbe Substitutionsmuster tragen können wie die oben genannten Systeme;

die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe Bedeutung wie bereits oben für besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) beschrieben.

[0053] Für ganz besonders bevorzugte Polymere POLY2 gilt folgendes:

R^3 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer linearen oder verzweigten Alkylkette mit 3 bis 20 C-Atomen, die substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Naphthalin, Anthracen, oder Phenanthren, welche unsubstituiert oder mit einem Substituenten R^1 substituiert sind, oder einem Benzyl-Ringsystem, dessen Phenylgruppe dasselbe Substitutionsmuster tragen kann wie die oben genannten Systeme;

die weiteren Symbole und Indizes haben dieselbe Bedeutung wie bereits oben für ganz besonders bevorzugte Strukturen gemäß Formel (I) beschrieben.

[0054] Die im Blend verwendeten Dendrimere oder niedermolekularen Verbindungen VERB1 können aus den unterschiedlichsten Substanzklassen ausgewählt werden. Bevorzugt sind hier Dendrimere oder niedermolekulare Verbindungen, deren elektronische Eigenschaften die Anwendung des Polymers verbessern, indem sie beispielsweise die Ladungsinjektions-, Ladungstransport- oder Emissionseigenschaften des Blends günstig beeinflussen. Besonders bevorzugt sind hier Blends aus Polymeren POLY2 mit einem oder mehreren Dendrimern oder einer oder mehreren niedermolekularen Verbindungen, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und welche auch bei Raumtemperatur mit hoher Effizienz aus dem Triplettzustand Licht emittieren können: Dies sind zunächst vor allem Verbindungen, welche Schweratome, d. h. Atome aus dem Periodensystem der Elemente mit einer Ordnungszahl von mehr als 36, enthalten. Besonders geeignet sind hierfür Verbindungen, welche d- und f-Übergangsmetalle enthalten, die die o. g. Bedingung erfüllen. Ganz besonders bevorzugt sind hier entsprechende Struktureinheiten, welche Elemente der Gruppe 8 bis 10 (d. h. Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthalten. Als solche niedermolekularen Struktureinheiten kommen hier z. B. verschiedene Komplexe, welche beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 02/068435, WO 02/081488, EP 1239526 und der nicht offengelegten Anmeldeschrift DE 10238903.9 beschrieben sind, in Frage. Als Dendrimer-Strukturen kommen hierfür Komplexe, wie beispielsweise in den Anmeldeschriften WO 99/21935, WO 01/059030 und WO 02/066552 beschrieben sind, in Frage. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit via Zitat als Bestandteil der Anmeldung erachtet.

[0055] Die erfindungsgemäßen Blends weisen gegenüber dem o. g. Stand der Technik u. a. folgende überraschenden Vorteile auf:

- Der Strom bei gegebener Spannung ist bei vergleichbaren Blends bei der Verwendung in PLEDs deutlich höher (vgl. Angaben in Tabelle 3), d. h. die Strom-Spannungskennlinie ist steiler, wenn die Polymerkomponente des Blends Struktureinheiten der Formel (XXXII) enthält. Dies bringt für die Anwendung – wie oben bereits ausgeführt – deutliche Vorteile, da somit das Ziel, effiziente Vollfarbdisplays mit geringerem Energieverbrauch zu erzeugen, ermöglicht wird.

- Überraschend hat die Verwendung von erfindungsgemäßen Blends mit Komponenten, die aus dem Triplett-Zustand emittieren, noch folgenden Vorteil: Der Energietransfer vom Polymer auf den Metallkomplex läuft in einem erfindungsgemäßen Blend effizienter ab als in vergleichbaren Blends, was zu einer effizienteren Emission des Metallkomplexes führt (vgl. Angaben in Tabelle 3).

- Entsprechende Blends können so zusammengesetzt werden, dass diese alle Grundfarben (Rot, Grün, Blau) emittieren können. Dies ist zwar keine Verbesserung gegenüber dem Stand der Technik an sich, jedoch ist es wichtig, dass diese Eigenschaft bei Einführung von neuen Strukturen erhalten bleibt.

- Die Löslichkeit in organischen Lösemitteln ist i. d. R. gut, d. h. in Lösemitteln, wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Methylanisol oder Methylnaphthalin, sind die Polymere in Konzentrationen im Bereich von 1 bis mindestens 30 g/L (je nach Molekulargewicht) löslich. Als Lösemittel und Lösemittelgemische kommen

beispielsweise diejenigen, wie sie in der Anmeldeschrift WO 02/072714 beschrieben bzw. zitiert sind, in Frage.

[0056] Die erfindungsgemäßen Polymere oder die erfindungsgemäßen Blends können in PLEDs verwendet werden. Dazu wird in der Regel folgendes allgemeine Verfahren verwendet, das entsprechend für den Einzelfall anzupassen ist:

- Ein Substrat (z. B. Glas oder auch ein Kunststoff, wie speziell behandeltes PET) wird mit einem transparenten Anodenmaterial beschichtet (beispielsweise Indium-Zinn-Oxid, ITO); anschließend wird die Anode (z. B. photolithografisch) der gewünschten Anwendung gemäß strukturiert und verschaltet. Es kann hier auch sein, dass das ganze Substrat und die entsprechende Verschaltung zunächst über einen recht aufwändigen Prozess erzeugt wird, um dadurch eine sogenannte Aktiv-Matrix-Steuerung zu ermöglichen.
- Anschließend wird entweder vollflächig oder nur auf die aktiven (= anodischen) Stellen i. d. R. zunächst ein leitfähiges Polymer, z. B. ein dotiertes Polythiophen- oder Polyanilinderivat, aufgebracht. Dies erfolgt in aller Regel durch Beschichtungsverfahren, welche eine Dispersion des entsprechenden Polymers aufbringen. Hierzu eignen sich prinzipiell die weiter unten für das lichtemittierende Polymer beschriebenen Verfahren. Die Schichtdicke dieser Polymerlage kann in weiten Bereichen variieren, wird aber für die praktische Anwendung im Bereich zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 500 nm liegen.

- Darauf bringt man dann, je nach Anwendung, eine Lösung eines erfindungsgemäßen Polymers oder Blends auf. Für mehr- oder vollfarbige Anzeigeelemente (Displays) werden dann mehrere verschiedene Lösungen in verschiedenen Regionen aufgebracht, um entsprechende Farben zu erzeugen. Die erfindungsgemäßen Polymeren oder Blends werden dazu zunächst einzeln in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch gelöst und schließlich filtriert. Da die organischen Polymere und v. a. die Zwischenschichten (Interface) in der PLED teilweise extrem durch Sauerstoff oder andere Luftbestandteile beeinflusst werden, empfiehlt es sich, diese Operation unter Schutzgas durchzuführen. Als Lösemittel eignen sich aromatische Flüssigkeiten wie beispielsweise Toluol, Xylol, Anisol, Chlorbenzol, aber auch andere, wie beispielsweise cyclische Ether (z. B. Dioxan, Methyldioxan) oder auch Amide, wie beispielsweise NMP oder DMF, aber auch Lösemittelgemische, wie diese in der Anmeldeschrift WO 02/072714 beschrieben werden.

Mit diesen Lösungen können die vorher beschriebenen Träger beschichtet werden, und zwar entweder ganzflächig z. B. durch Spin-Coat-Verfahren oder Rackel-Techniken, oder auch orts aufgelöst durch Druckverfahren im weitesten Sinne, wie Tintenstrahldrucken, Off-Set-Drucken, Screen-Printing-Verfahren, Tiefdruckverfahren und ähnlichen.

- Auf diese Polymerschichten können optional weitere Elektroneninjektionsmaterialien aufgebracht werden, z. B. durch Aufdampfen, oder auch aus Lösung, durch Methoden, wie diese für die emittierenden Polymere beschrieben wurden. Als Elektroneninjektionsmaterialien können beispielsweise niedermolekulare Verbindungen, wie Triarylboranverbindungen oder auch Aluminium-trishydroxychinolinat (Alq_3), aber auch entsprechende Polymere, wie beispielsweise Poly-pyridinderivate und ähnliche, verwendet werden. Es ist auch möglich, dünne Schichten des emittierenden Polymers durch entsprechendes Dotieren in Elektroneninjektionsschichten umzuwandeln.

- Daran anschließend wird eine Kathode aufgedampft. Dies erfolgt i. d. R. durch einen Vakuumprozess und kann beispielsweise sowohl durch thermisches Bedampfen als auch durch Plasmaspritzen (Sputtern) geschehen. Die Kathode kann dabei vollflächig oder auch durch eine Maske strukturiert aufgebracht werden. Als Kathode werden i. d. R. Metalle mit geringer Austrittsarbeit, z. B. Alkali-, Erdalkali- und f-Übergangsmetalle, wie z. B. Li, Ca, Mg, Sr, Ba, Yb, Sm oder Aluminium oder auch Legierungen von Metallen oder mehrlagige Strukturen mit verschiedenen Metallen verwendet. Bei letzterem können auch Metalle mitverwendet werden, die eine relativ hohe Austrittsarbeit aufweisen, wie z. B. Ag. Es kann auch bevorzugt sein, zwischen das Metall und das emittierende Polymer bzw. die Elektroneninjektionsschicht, eine sehr dünne dielektrische Schicht (z. B. LiF oder ähnliches) einzubringen. Die Kathoden sind i. d. R. zwischen 10 und 10000 nm, bevorzugt zwischen 20 und 1000 nm, dick.

- Anschließend werden die so erzeugten PLEDs bzw. Displays entsprechend angeschlossen und verkapselt, um dann getestet oder verwendet zu werden.

[0057] Wie oben beschrieben, eignen sich die erfindungsgemäßen Polymere und Blends ganz besonders als Elektrolumineszenzmaterialien in den derart hergestellten PLEDs oder Displays.

[0058] Als Elektrolumineszenzmaterialien im Sinne der Erfindung gelten Materialien, die als aktive Schicht in einer PLED Verwendung finden können. Aktive Schicht bedeutet, dass die Schicht befähigt ist, bei Anlegen eines elektrischen Feldes Licht abzustrahlen (lichtemittierende Schicht), und/oder dass sie die Injektion und/oder den Transport der positiven und/oder negativen Ladungen verbessert (Ladungsinjektions- oder Ladungstransportschicht).

[0059] Gegenstand der Erfindung ist daher auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Polymers oder Blends in einer PLED, insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

[0060] Gegenstand der Erfindung ist somit ebenfalls eine PLED mit einer oder mehreren aktiven Schichten, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere erfindungsgemäße Polymere und/oder Blends enthält. Die aktive Schicht kann beispielsweise eine lichtemittierende Schicht und/oder eine Transportschicht und/oder eine Ladungsinjektionsschicht sein.

[0061] PLEDs finden z.B. Anwendung als selbstleuchtende Anzeigeelemente, wie Kontrollampen, alphanumerische Displays, mehr- oder vollfarbigen Displays, Hinweisschilder und in optoelektronischen Kopplern.

[0062] Im vorliegenden Anmeldetext und auch in den im weiteren folgenden Beispielen wird auf die Verwendung erfindungsgemäßer Polymere oder Blends aus erfindungsgemäßen Polymeren in Bezug auf PLEDs und den entsprechenden Displays abgezielt. Trotz dieser Beschränkung der Beschreibung ist es für den Fachmann ohne weiteres erfinderisches Zutun möglich, die erfindungsgemäßen Polymere auch für weitere Verwendungen in anderen elektronischen Devices (Vorrichtungen) zu benutzen, z. B. für organische Integrierte Schaltungen (O-ICs), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), für organische Solarzellen (O-SCs), nicht-lineare Optik oder auch organische Laserdioden (O-Laser), um nur einige Anwendungen zu nennen. Gerade für O-ICs und OFETs können entsprechende erfindungsgemäße Polymere, welche einen relativ hohen Anteil an Strukturelementen gemäß Formel (I) besitzen (bevorzugt einen Anteil von mehr als 20%), Verwendung finden.

[0063] Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne sie dadurch einschränken zu wollen.

Ausführungsbeispiel

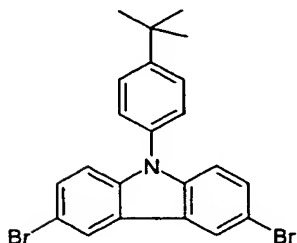
Teil A: Synthese der Monomere und Blendbestandteile:

A1: Monomere für Einheiten gemäß Formel (I)

[0064] 3,6-Dibromcarbazol und 2,7-Dibromcarbazol wurden gemäß Smith et al., Tetrahedron 1992, 48(36), 7479–7488, und Tidwell et al., Eur. J. Med. Chem. 1997, 32(10), 781–793 synthetisiert.

[0065] Die strukturelle Integrität aller Produkte wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bewiesen, die Reinheit der Produkte wurde mittels HPLC bestimmt.

Beispiel 1: N-(4-tert-Butylphenyl)-3,6-dibromcarbazol (EM1)



[0066] Eine entgaste Lösung von 17g (80 mmol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol (50 mmol) in 1500 mL Xylol wurde 1 h lang mit N_2 gesättigt. Anschließend wurde die Lösung mit 500 g Glaskugeln (6mm) und 15.37 g (160 mmol) K_3PO_4 versetzt und 15 min. nachgerührt. Nach 5 min Rühren wurde die Reaktionsmischung mit 90 mg (0.4 mmol) Palladium(II)acetat, 400 mg (2 mmol) $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ und 10 g (60 mmol) Carbazol versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt aus n-Hexan umkristallisiert. Reinheit gem. HPLC: 99,6 %.

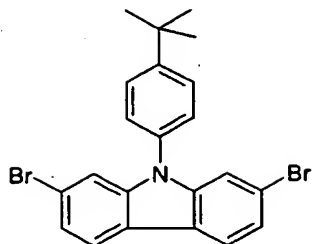
Ausbeute: 13 g (68%).

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 1.42 (s, 9 H), 7.26 (t, $J_3 = 7.7$ Hz, $J_4 = 1.3$, 2H), 7.40 (m, 4H), 7.48 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.59 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 8.14 (d, $J = 8$ Hz, 2 H).

[0067] 12 g (40 mmol) N-(4-tert-Butylphenyl)carbazol und 70 g Kieselgel wurden mit 700 mL CH_2Cl_2 vorgelegt. Anschließend wurde die Lösung unter Lichtausschluss bei 0°C portionsweise mit 13 g (80 mmol) NBS versetzt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung mit 100 mL Wasser versetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das Produkt wurde mit Hexan heiß ausgerührt und abgesaugt. Ausbeute: 11g (66 %) farblores Pulver, welches eine HPLC-Reinheit von 99,2 % aufwies.

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): 1.42 (s, 9 H), 7.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.39 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.48 (dd, $J_3 = 7.7$ Hz, $J_4 = 2$ Hz, 2 H), 7.61 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 8.18 (d, $J_4 = 8$ Hz, 2 H).

Beispiel 2: N-(4-tert-Butylphenyl)-2,7-dibromcarbazol (EM2)

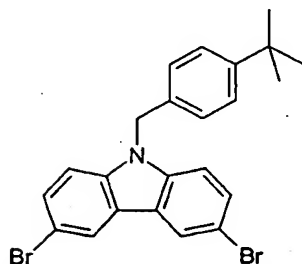


[0068] Eine entgaste Lösung von 489.5 mg (0.156%) Kupfer(I)chlorid und 906 mg (1 %) mmol) 1,10-Phenanthrolin in 100 mL Toluol wurde 1 h lang unter N_2 gesättigt und auf 130°C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung mit 16.2 g (50 mmol) 2,7-Dibromcarbazol und 13.2 g (50 mmol) 1-Iod-4-tert-butylbenzol versetzt und 2 h auf 180°C erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Mischung mit 180 ml Wasser versetzt, die organische Phase getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde aus n-Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 13 g (59%). Reinheit gem. HPLC: 99.5 %

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 1.43 (s, 9 H), 7.21 (t, $J = 7.7$, 2 H), 7.23 (t, $J = 7.7$, 2 H), 7.32 (dd, $J_3 = B. 7$ Hz, $J_4 = 1.6$ Hz, 2 H), 7.50 (d, $J_4 = 1.6$ Hz, 2 H), 7.89 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H).

Beispiel 3: N-(4-tert-Butylphenyl)methyl-3,6-dibromcarbazol (EM3)



[0069] In einem 250 mL Einhalskolben mit Rückflusskühler wurde unter Schutzgas 990 mg (41.2 mmol) NaH in 80 mL trockenem DMF suspendiert. Zu dieser Reaktionsmischung wurden 10 g (30.8 mmol) 3,6-Dibromcarbazol in 80 mL DMF innerhalb 20 min bei RT zugetropft. Anschließend wurde eine Lösung 4-(Tert-butyl)benzylbromid in 50 mL DMF zugetropft und 8 h bei 60°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden vorsichtig 300 mL Wasser und 200 mL Ethylacetat zugesetzt. Die organische Phase wurde mit 4 × 50 mL H_2O gewaschen, dann mit $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhielt man durch Umkristallisation aus n-Hexan. Ausbeute: 11 g (78%); HPLC-Reinheit 99.4%.

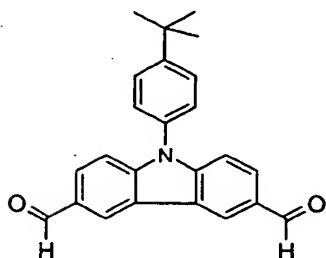
1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 1.22 (s, 9 H), 5.42 (s, 2 H), 6.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.22 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 2 H), 7.50 (dd, $J_3 = 8.4$ Hz, $J_4 = 2$ Hz, 2 H), 8.14 (d, $J_4 = 2$ Hz, 2 H).

Beispiel 4: N-(4-tert-Butylphenyl)methyl-2,7-dibromcarbazol (EM4)

[0070] Die Synthese erfolgte in Analogie zu Beispiel 3, ausgehend von 2,7-Dibromcarbazol. Die Ausbeute betrug 94 %.

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): 1.21 (s, 9 H), 5.41 (s, 2 H), 6.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.23 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.33 (dd, $J_3 = 8.7$ Hz, $J_4 = 1.6$ Hz, 2 H), 7.51 (d, $J_4 = 1.6$ Hz, 2 H), 7.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H).

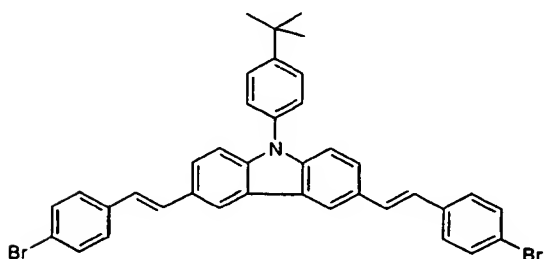
Beispiel 5: N-(4-tert-Butylphenyl)-carbazol-3,6-biscarbaldehyd (EM5)



[0071] In einem 250 mL Dreihalskolben wurden unter Schutzgas (32 mmol) EM1 in 100 mL trockenem THF gelöst. Nach Abkühlung auf -78°C injiziert man über ein Septum vorgekühltes BuLi (80 mmol, 15 %-ig) unter Rühren in die Lösung. Unter weiterer Kühlung werden nach 2 h bei -60°C 5.2 mL DMF zugetropft. Man ließ auf RT erwärmen und rührte über Nacht weiter. Anschließend wurden vorsichtig 200 mL Eiswasser zugesetzt und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhielt man durch Umkristallisation aus n-Hexan. Ausbeute: 8 g (68%). Reinheit gem. HPLC: 99.1 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 1.34 (s, 9 H), 6.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 6.82 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.04 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.18 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 7.31 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H), 9.2 (s, 2 H).

Beispiel 6: 3,6-Bis-[1,4-bis-[2-(4-bromophenyl)ethenyl]-N-(4-tert-butyl-phenyl)-carbaryl (EM6)



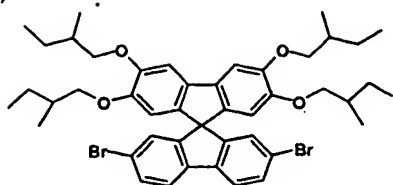
[0072] 32 mmol 4-Bromobenzyl-diethylphosphonat wurden unter Schutzgas in 90 mL trockenem DMF gelöst und auf 5°C abgekühlt. Anschließend wurde 60 mmol NaO'Bu in kleinen Portionen zugegeben, wobei die Temperatur 5°C nicht überstieg. Nach 30 min wurden 14.7 mmol EM5 in 25 mL DMF bei 5°C zugetropft und noch weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde abgekühlt, 25 mL 4 M HCl zugegeben und der Niederschlag abgesaugt. Anschließend wurden vorsichtig 100 mL Wasser zugesetzt und mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und die Lösungsmittel in Vakuum entfernt. Das reine Produkt erhielt man durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester/ CH_2Cl_2 -Mischung (1:1). Ausbeute: 79 g (90%). Reinheit gemäß HPLC: 99.6

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): 1.33 (s, 9 H), 6.34 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.02 (d, $J = 8.1$ Hz, 2 H), 7.08 (d, $J = 16.4$ Hz, 2 H), 7.30 (d, $J = 16.4$ Hz, 2 H), 7.37 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H), 7.41 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 7.48 (d, $J = 8.3$ Hz, 4 H), 7.64 (dd, $J_3 = 8.3$ Hz, $J_4 = 1.6$ Hz, 2 H), 8.23 (d, $J_4 = 1.6$ Hz, 2 H).

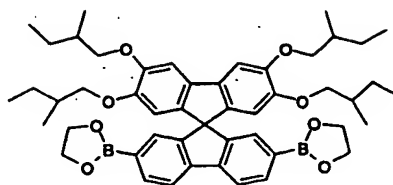
[0073] Weitere Monomere gemäß Formel (I) bzw. Formeln (II) bis (XXXI) wurden in Analogie zu den oben genannten Beispielen synthetisiert.

A2: Monomere für weitere Einheiten

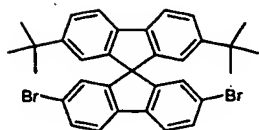
[0074] Die Synthese der weiteren Monomere M1 bis M23 ist bereits in WO 021077060 und der darin zitierten Literatur ausführlich beschrieben worden. Die Monomere sind zur besseren Übersicht im Folgenden nochmal dargestellt:



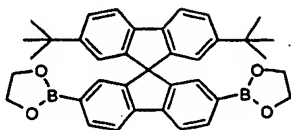
M1



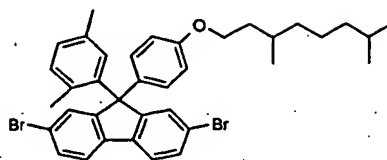
M2



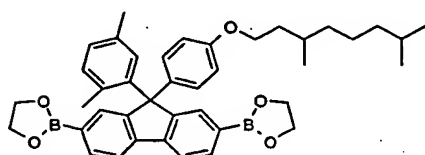
M3



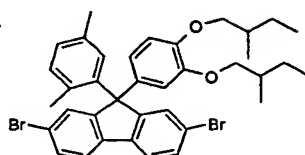
M4



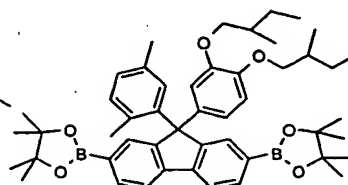
M5



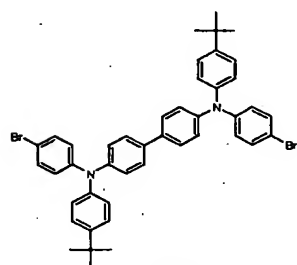
M6



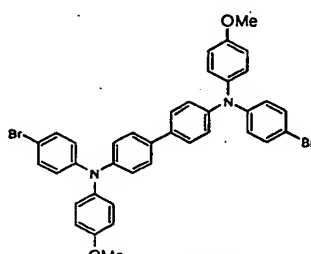
M7



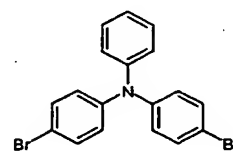
M8



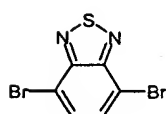
M9



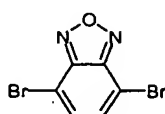
M10



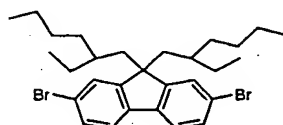
M11



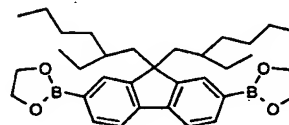
M12



M13



M14



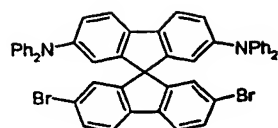
M15



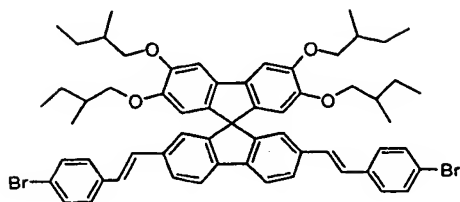
M16



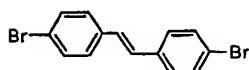
M17



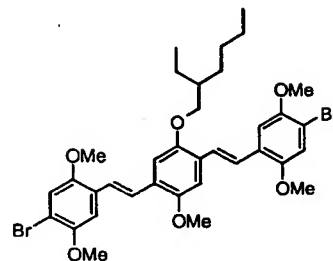
M18



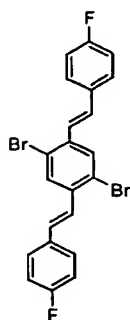
M19



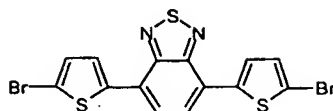
M20



M21



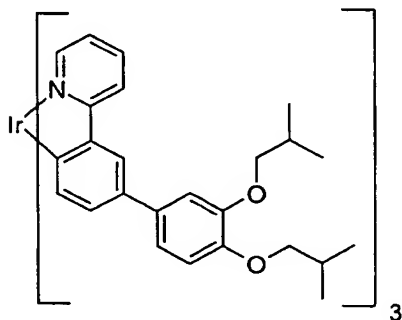
M22



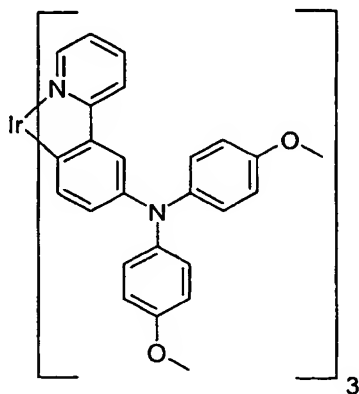
M23

A3: Niedermolekulare Verbindungen zur Verwendung in Blends

[0075] Bei den hier in erfindungsgemäßen Blends beispielhaft verwendeten niedermolekularen Verbindungen handelt es sich beispielsweise um lösliche Derivate von tri- π -(Phenyl-pyridyl)-Iridium(III). Die Synthese dieser Verbindungen ist bereits beschrieben in der Anmeldeschrift WO 02/081488 und in der noch nicht offengelegten Patentanmeldung DE 10238903.9. Es sei jedoch an dieser Stelle nochmals eindeutig darauf hingewiesen, dass sich die erfindungsgemäßen Elends nicht auf diese hier verwendeten niedermolekularen Verbindungen beschränken, sondern dass die nicht-polymere Komponente die oben genauer spezifizierten Verbindungen VERB1 sein können. Zur Übersicht sind die beiden beispielhaft hier verwendeten Iridium-Komplexe im Folgenden nochmals aufgeführt:



Ir1



Ir2

Teil B: Herstellung der Polymere und Blends

Synthese von Polymer P1:

[0076] 3,2026 g (4 mmol) Monomer M2, 1,6237 g (2,4 mmol) Monomer M7, 0,6069 g (0,8 mmol) Monomer M9, 0,3770 g (0,8 mmol) EM1 und 3,91 g (2.125 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat wurden gelöst in 37,5 ml Dioxan, 12,5 ml Toluol und 6,8 ml H₂O (alle Lösungsmittel sauerstofffrei). Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei 40°C mit Argon entgast. Dann wurden 0,45 mg (0,025 %) Pd(OAc)₂ und 3,65 mg (0,15 %) P(o-tolyl)₃ als Katalysator zugegeben, und die Lösung wurde 1,5 h unter Rückfluss unter einer Argon-Atmosphäre erhitzt. Die hochviskose Polymerlösung wurde mit 20 ml Toluol verdünnt. Dann wurde das Endcapping durchgeführt, indem 100 mg Benzolboronsäure zugegeben wurden, 45 Minuten unter Rückfluss erhitzt, dann Zugabe von 0,2 ml Brombenzol und weitere 45 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die Polymerlösung wurde bei 60°C mit 100 ml 0,01 %-iger wässriger NaCN-Lösung 3 h gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit 4 × 100 ml H₂O gewaschen. Das Polymer wurde durch Zugabe des doppelten Volumens an Methanol ausgefällt und filtriert. Weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in 200 ml Toluol bei 60°C unter Argon, Filtration durch eine Glasfritte und erneute Ausfällung durch Zugabe des doppelten Volumens Methanol. Das Polymer wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 4,85 g (96 % d. Th.) Polymer isoliert, Mw = 578.000, Mn = 156.000, Polydispersität = 3,7.

Synthese von Polymer P2:

[0077] 3,2026 g (4 mmol) Monomer M2, 1,0825 g (1,6 mmol) Monomer M7, 0,6069 g (0,8 mmol) Monomer M9, 0,8185 g (0,8 mmol) Monomer M19, 0,3658 g (0,8 mmol) EM4 und 3,91 g (2.125 Äquivalente) Kaliumphosphat Hydrat wurden gelöst in 25 ml Dioxan, 25 ml Toluol und 6,8 ml H₂O (alle Lösungsmittel sauerstofffrei). Die Reaktionslösung wurde 30 Minuten bei 40°C mit Argon entgast. Dann wurden 0,45 mg (0,025 %) Pd(OAc)₂ und 3,65 mg (0,15 %) P(o-tolyl)₃ als Katalysator zugegeben, und die Lösung wurde 4 h unter Rückfluss unter einer Argon-Atmosphäre erhitzt. Die hochviskose Polymerlösung wurde mit 60 ml Toluol verdünnt. Dann wurde das Endcapping durchgeführt, indem 100 mg Benzolboronsäure zugegeben wurden, 45 Minuten unter Rückfluss erhitzt, dann Zugabe von 0,2 ml Brombenzol und 30 ml Toluol und weitere 45 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Die Polymerlösung wurde bei 60°C mit 100 ml 0,01 %-iger wässriger NaCN-Lösung 3 h gerührt. Dann wurden die Phasen getrennt und die organische Phase mit 4 × 100 ml H₂O gewaschen. Das Polymer wurde durch Zugabe des doppelten Volumens an Methanol ausgefällt und filtriert. Weitere Reinigung erfolgte durch Lösen in 300 ml Toluol bei 60°C unter Argon, Filtration durch eine Glasfritte und erneute Ausfällung durch Zugabe des doppelten Volumens Methanol. Das Polymer wurde filtriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 4,57 g (92 % d. Th.) Polymer isoliert, Mw = 791.000, Mn = 239.000, Polydispersität = 3,3.

[0078] Weitere Polymere wurden analog den Beschreibungen für P1 und P2 dargestellt. Die chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Es wurden auch einige Vergleichspolymere (die keine Einheiten gemäß Formel (I) enthalten) dargestellt. Auch diese sind in der Tabelle mit aufgeführt.

Herstellung der Blends:

[0079] Die Synthese der Blends erfolgt durch Lösen des Polymers zusammen mit dem Dendrimer oder der niedermolekularen Verbindung im gewünschten Verhältnis zueinander in einem geeigneten Lösungsmittel wie beispielsweise Toluol, Xylol, THF, Chlorbenzol oder Anisol und direktes Verarbeiten der Lösung ohne Isolierung des Blends in fester Substanz.

[0080] All diese Polymere und Blends wurden auch für einen Einsatz in PLEDs untersucht. Wie PLEDs dargestellt werden können, ist zum einen oben schon ausgeführt und wird detaillierter noch in Teil C beschrieben.

[0081] Auch einige Device-Eigenschaften (Farbe, Effizienz und Betriebsspannung) sind in der Tabelle 1 mit aufgeführt.

[0082] In Tabelle 2 und Abb. 1 sind die Strom-Spannungs-Charakteristika einiger Polymere dokumentiert. Hier kann man sehr gut erkennen, dass die Kurven bei den erfindungsgemäßen Polymeren deutlich steiler ansteigen und der Strom bei gegebener Spannung bei den erfindungsgemäßen Polymeren und Blends deutlich höher ist als bei den Vergleichspolymeren bzw. Blends aus unkonjugierten Polymeren mit niedermolekularen Verbindungen gemäß Stand der Technik.

[0083] In Tabelle 3 sind einige Device-Eigenschaften (Farbe, Effizienz und Betriebsspannung) von erfindungsgemäßen Blends aufgeführt und verglichen mit Blends, die dem Stand der Technik entsprechen.

Polymer (Typ)*	Anteil der Monomere in der Polymerisation [%]				GPC**		Elektrolumineszenz***				Visco. ****
	Monom.1	Monom.2	Monom.3 (+ evt. Mono. 4)	EM	M _w (·1000 g/mol)	M _N (·1000 g/mol)	λ _{max} [nm]	Max. Eff [Cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m² [V]	CIE-Koordinaten (x / y)	Geltemp. [°C]
P1 (S)	50% M2	30% M7	10% M9	10% EM1	578	156	449	3,10	4,7	0,15 / 0,12	< 0 °C
P2 (S)	50% M2	20% M7	10% M9, 10% M19	10% EM4	791	239	455/ 482	2,12	5,8	0,18 / 0,25	< 0 °C
P3 (S)	50% M2	40% M1		10% EM2	624	132	433/ 449	2,25	4,4	0,16 / 0,10	< 0 °C
P4 (S)	50% M2			50% EM3	298	61	427	1,24	7,9	0,16 / 0,06	< 0 °C
P5 (S)	50% M2	30% M7	10% M19	10% EM3	824	204	454/ 481	5,06	3,6	0,17 / 0,25	
V1 (S)	50% M2	40% M7	10% M9		1190	199	464	3,42	4,9	0,16 / 0,17	< 0 °C
V2 (S)	50% M2	30% M7	10% M9, 10% M19		464	126	459/ 484	5,31	4,2	0,18 / 0,29	< 0 °C
V3 (S)	50% M2	50% M1			207	63	433/ 449	1,38	4,8	0,16 / 0,11	< 0 °C
V4 (S)	50% M2	40% M7	10% M19		520	170	461/ 483	3,99	4,1	0,16 / 0,25	< 0 °C

Tabelle 1.

*S = Durch Suzuki-Polymerisation hergestellt (vgl. Bsp. P1), Y = Durch Yamamoto-Polymerisation hergestellt

** GPC Messungen THF; 1 ml/min, Pigel 10µm Mixed-B 2 x 300 x 7.5 mm², 35°C, RI Detektion wurde gegen Polystyrol geeicht

*** Zur Herstellung der Polymer LEDs, siehe Teil C

**** CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage

***** Lösungen des Polymers (10mg/ml) in Toluol wurden auf 60°C erwärmt, mit 1°C/Minute abgekühlt und die Viskosität wurde in einem Brookfield LVDV-III Rheometer (CP-41) gemessen. Bei der so ermittelten Geltemperatur trat ein starker Anstieg in der Viskosität auf.

Polymer	Stromdichte (mA/cm ²) bei einer Spannung von...				
	2 V	3 V	4 V	5 V	6 V
P5	0	0,3	4,6	18,3	51,7
V2	0	0,2	2,6	12,3	38,0
V4	0	0,1	1,7	6,5	16,4

Tabelle 2.

[0084] Vergleich des Stroms bei unterschiedlichen Spannungen (am Beispiel eines erfindungsgemäßen Polymeren und zwei Polymeren ähnlicher Zusammensetzung, die jedoch keine Struktureinheiten gemäß Formel (I) enthalten).

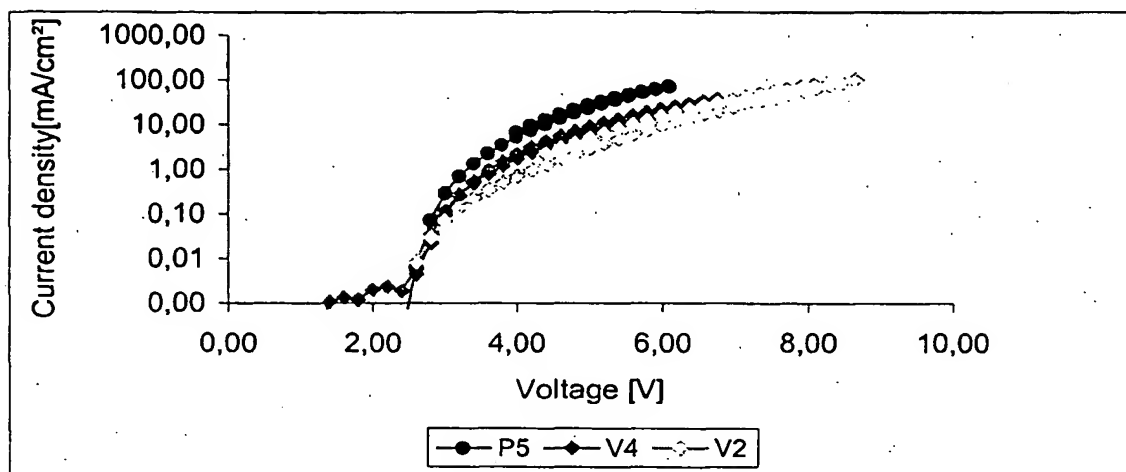


Abbildung 1.

[0085] Vergleich der Strom-Spannungs-Kennlinien für das erfindungsgemäße Polymer P5 (enthaltend 10% Carbazol) mit dem Vergleichspolymer V2 (enthaltend 10% des Lochleiters M9, aber kein Carbazol) und mit dem Vergleichspolymer V4 (enthaltend keinen anderen Lochleiter und auch kein Carbazol).

Blend	Blend-Zusammensetzung			Elektrolumineszenz*			
	Polymer	Iridium-Komplex	Anteil Ir-Komplex [%]	λ_{max} [nm]	Max. Eff. [cd/A]	Spannung bei 100 Cd/m ² [V]	CIE 1931-Koordinaten** (x / y)
B1	P5	Ir1	8	534	9,29	5,90	0,40 / 0,58
B2	P5	Ir2	8	604	6,22	10,62	0,59 / 0,41
VB1	V3	Ir1	8	529	0,65	6,33	0,36 / 0,55
VB2	V3	Ir2	8	605	0,40	6,70	0,60 / 0,39
VB3	PVK	Ir1	8	520	7,13	13,71	0,37 / 0,60
VB4	PVK	Ir2	8	600	3,64	13,41	0,58 / 0,42

Tabelle 3.

* Zur Herstellung der Polymer LEDs, siehe Teil C

** CIE-Koordinaten: Chromatizitäts-Koordinaten der Commission Internationale de l'Eclairage von 1931.

Teil C: Herstellung und Charakterisierung von LEDs:

[0086] Die Herstellung von LEDs erfolgte nach dem im Folgenden skizzierten allgemeinen Verfahren. Dieses musste im Einzelfall auf die jeweiligen Gegebenheiten (z. B. Polymerviskosität und optimale Schichtdicke des Polymers im Device) angepasst werden. Die im nachfolgenden beschriebenen LEDs waren jeweils Zweischichtsysteme, d. h. Substrat//ITO//PEDOT//Polymer//Kathode.

[0087] PEDOT ist ein Polythiophen-Derivat.

Allgemeines Verfahren zur Herstellung von hocheffizienten, langlebigen LEDs:

[0088] Nachdem man die ITO-beschichteten Substrate (z. B. Glasträger, PET-Folie) auf die richtige Größe zugeschnitten hat, werden sie in mehreren Reinigungsschritten im Ultraschallbad gereinigt (z.B. Seifenlösung, Millipore-Wasser, Isopropanol).

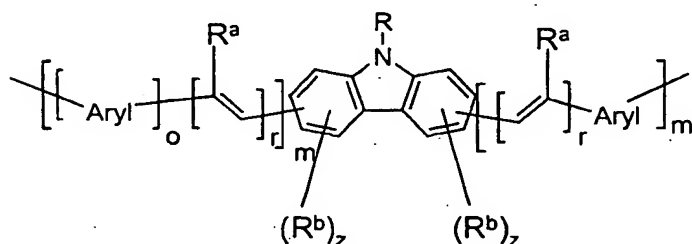
[0089] Zur Trocknung werden sie mit einer N₂-Pistole abgepustet und in einem Exsikkator gelagert. Vor der Beschichtung mit dem Polymer werden sie mit einem Ozon-Plasma-Gerät für ca. 20 Minuten behandelt. Von dem jeweiligen Polymer oder Blend wird eine Lösung (in der Regel mit einer Konzentration von 4–25 mg/ml in beispielsweise Toluol, Chlorbenzol, Xylol:Cyclohexanon (4:1)) angesetzt und durch Rühren bei Raumtemperatur gelöst. Je nach Polymer kann es auch vorteilhaft sein, für einige Zeit bei 50 – 70°C zu rühren. Hat sich das Polymer vollständig gelöst, wird es durch einen 5µm Filter filtriert und bei variablen Geschwindigkeiten (400–6000) mit einem Spin-coater aufgeschleudert. Die Schichtdicken können dadurch im Bereich von ca. 50 und 300nm variiert werden. Vorab wird meist auf das (strukturierte) ITO ein leitfähiges Polymer, bevorzugt gedoptes PEDOT oder PANI, aufgebracht.

[0090] Auf die Polymerfilme werden noch Elektroden aufgebracht. Dies geschieht in der Regel durch thermisches Verdampfen (Balzer BA360 bzw. Pfeiffer PL S 500). Anschließend wird die durchsichtige ITO-Elektrode als Anode und die Metallelektrode (z. B. Ba, Yb, Ca) als Kathode kontaktiert und die Device-Parameter bestimmt.

[0091] Die mit den beschriebenen Polymeren erhaltenen Resultate sind in den Tabellen in Teil B zusammengefasst.

Patentansprüche

1. Polymere die 1 – 100 mol% Einheiten gemäß Formel (I) enthalten,



FORMEL (I)

wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem Cycloalkylsystem mit 3 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder unsubstituiert sein kann, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder einem Alkylen-aryl-, Alkylen-cycloalkyl- oder Alkylen-heteroaryl-System mit linearer oder verzweigter Alkylkette mit 1 bis 16 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können dabei auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein; die möglichen Substituenten R¹ können potentiell an jeder freien Position sitzen;

Aryl sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit; die möglichen Substituenten R¹ können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

R¹ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N-R², O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder

N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^1 miteinander ein Ringsystem bilden können;

R^a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$;

R^b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^b miteinander ein Ringsystem bilden können;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, unter der Bedingung, dass o nicht 0 sein darf, wenn m = 2 ist;

r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1,

z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3.

2. Polymere gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Einheiten gemäß Formel (I) über die Position 2 oder die Position 3 des Carbazols mit der Hauptkette des Polymers verknüpft sind.

3. Polymere gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die Positionen 3 und 6 des Carbazols oder über die Positionen 2 und 7 des Carbazols in die Polymerkette eingebaut sind.

4. Polymere gemäß Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die Struktureinheiten gemäß Formel (I) über die Positionen 3 und 9 des Carbazols oder über die Positionen 2 und 9 des Carbazols in die Polymerkette eingebaut sind, sofern R ein Aryl- oder Heteroarylsystem ist, so dass die Konjugation der Kette erhalten bleibt.

5. Polymere gemäß Anspruch 4 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente aus den Gruppen ortho-, meta- oder para-Phenylene, 1,4-Naphthylene, 9,10-Anthracenylene, 2,7-Phenanthrenylene, 1,6- bzw. 2,7- bzw. 4,9-Pyrene oder 2,7-Tetrahydropyrene, Oxadiazolylene, 2,5-Thiophenylene, 2,5-Pyrrolylene; 2,5-Furanylene, 2,5-Pyridylene, 2,5-Pyrimidinylene, 5,8-Chinolinylene, Fluorene, Spiro-9,9'-bifluorene, Indenofluorene oder Heteroindenofluorene ausgewählt sind.

6. Polymere gemäß Anspruch 4 und/oder 5 dadurch gekennzeichnet, dass weitere Strukturelemente anwesend sind, die Ladungstransport und/oder -injektion verbessern.

7. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente aus den Gruppen der Triarylamine bzw. der Oxadiazolylene ausgewählt sind.

8. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente aus Gruppen, die die Farbe der Emission verschieben, damit auch die Bandlücke des Polymers verändern und somit i. d. R. auch die Ladungsinjektions- bzw. -transporteigenschaften verändern, ausgewählt sind.

9. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 8 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente aus den Gruppen Arylen-vinyl- oder Arylen-acetylen-strukturen, wie substituierten oder unsubstituierten Stilbenyle, Tolanyle, Bisstyrylarylene, Bis(arylacetylen)-arylene und/oder größeren aromatischen Einheiten, wie Chrysenen, Naphthacenen, Pentacenen, Perylenen oder Coronenen, ausgewählt sind.

10. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 4 bis 9 dadurch gekennzeichnet, dass sie Metallkomplexe enthalten, welche einen Transfer von Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und die aus dem Triplettzustand Licht emittieren.

11. Polymere gemäß Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente d- und f-Übergangsmetalle, enthalten.

12. Polymere gemäß Anspruch 10 und/oder 11 dadurch gekennzeichnet, dass die weiteren Strukturelemente Metalle der Gruppe 8 bis 10 enthalten.

13. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass für die Symbole und Indizes folgendes gilt:

R ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzothiophen, Benzol, Naphthalin, Anthracen, oder Phenanthren, welche unsubstituiert oder mit einem Substituenten R¹ substituiert sind, oder einem Benzyl-Ringsystem, dessen Phenylgruppe dasselbe Substitutionsmuster trägt wie die oben genannten Systeme;

Aryl ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem, ausgewählt aus Thiophen, Benzol, Pyridin, Fluoren, Spirobifluoren, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chinolin oder Naphthalin, welches an den freien Positionen 0 bis 2 Substituenten R¹ trägt;

R¹, R², o, r, z sind wie in Anspruch 1 beschrieben;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1.

14. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturelemente gemäß Formel (I) aus den Formeln (II) bis (XXXI) ausgewählt werden, die substituiert oder unsubstituiert sein können.

15. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 dadurch gekennzeichnet, dass im Durchschnitt pro Wiederholeinheit mindestens 2 nichtaromatische C-Atome in den Substituenten vorhanden sind.

16. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15 dadurch gekennzeichnet, dass keine Substituenten mit mehr als 12 C-Atomen in einer linearen Kette enthalten sind.

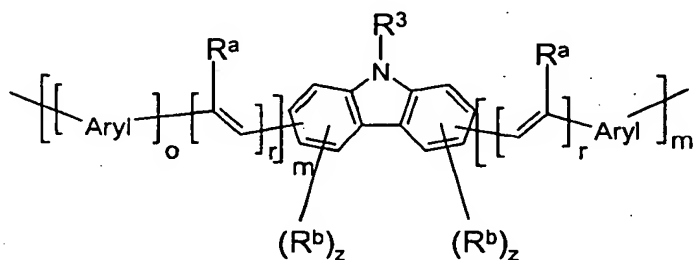
17. Polymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 dadurch gekennzeichnet, dass diese durch SUZUKI-Kopplung, YAMAMOTO-Kopplung, STILLE-Kopplung, WITTIG-HORNER-Reaktion oder einem Precursor-Verfahren hergestellt werden.

18. Mischungen, von einem Polymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 mit konjugierten oder nicht-konjugierten Polymeren.

19. Mischungen enthaltend

(A) 5 – 99,5 Gew.-% konjugierte Polymer (POLY2),

das 1 – 100 mol%, bevorzugt 5 – 100 mol%, besonders bevorzugt 10 – 100 mol% Einheiten gemäß Formel (XXXII)



Formel (XXXII)

enthält, wobei die Symbole und Indizes folgende Bedeutung besitzen:

R³ ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einer linearen oder verzweigten Alkylkette mit 1 bis 40 C-Atomen, die substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, einem Cycloalkylsystem mit 3 bis 40 C-Atomen, das substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem

mit 2 bis 40 C-Atomen, welches jeweils substituiert oder unsubstituiert sein kann, oder einem Alkylen-aryl-, Alkylen-cycloalkyl- oder Alkylen-heteroaryl-System, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann; die möglichen Substituenten R^1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen; die Aryl- und Heteroaryl-Systeme können auch Teil eines größeren kondensierten aromatischen Ringsystems sein;

Aryl sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden einem aromatischen oder heteroaromatischen Ringsystem mit 2 bis 40 C-Atomen, welches substituiert oder auch unsubstituiert sein kann, oder eine substituierte oder unsubstituierte Stilbenylen- bzw. Tolanyleneinheit; die möglichen Substituenten R^1 können dabei potentiell an jeder freien Position sitzen;

R^1 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R' substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R' miteinander ein Ringsystem bilden können;

R^a ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$;

R^b ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxykette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch N- R^2 , O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Aryl- oder Aryloxygruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können, oder Cl, F, CN, $N(R^2)_2$, $B(R^2)_2$, wobei auch zwei oder mehrere Reste R^b miteinander ein Ringsystem bilden können;

R^2 ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkylkette mit 1 bis 22 C-Atomen, in der auch ein oder mehrere nicht benachbarte C-Atome durch O, S, -CO-O-, O-CO-O ersetzt sein können, wobei auch ein oder mehrere H-Atome durch Fluor ersetzt sein können, eine Arylgruppe mit 5 bis 40 C-Atomen, bei der auch ein oder mehrere C-Atome durch O, S oder N ersetzt sein können, welche auch durch ein oder mehrere nicht-aromatische Reste R^1 substituiert sein können;

m ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2;

o ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1 oder 2, unter der Bedingung, dass o nicht 0 sein darf, wenn m = 2 ist;

r ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1,

z ist bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0, 1, 2 oder 3.

(B) 0,5 – 95 Gew.-% mindestens eines organischen oder metallorganischen Dendrimeren oder mindestens eines niedermolekularen Moleküls im Molekulargewichtsbereich < 10.000 bedeutet (VERB1), welches im reinen oder verdünnten Film zu Fluoreszenz oder Phosphoreszenz befähigt ist, und welches eine ausreichende Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln, bevorzugt Toluol, Xylol, Anisol, THF, Methylanisol oder Methylnaphthalin, aufweist, um im Blend gemeinsam mit dem Polymer aus Lösung in diesem Lösungsmittel verarbeitet zu werden.

20. Blends gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die elektronischen Eigenschaften der niedermolekularen Komponente bzw. des Dendrimers VERB1 die Ladungstransport-, Ladungsinjektions- oder Emissionseigenschaften des Blends in der Anwendung verbessern.

21. Blends gemäß Anspruch 19 bis 21 dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente VERB1 des Blends aus einem oder mehreren Metallkomplexen besteht, welche einen Transfer von sogenannten Singulett-Excitonen zu Triplett-Excitonen ermöglichen und aus dem Triplettzustand Licht emittieren.

22. Blends gemäß Anspruch 19 bis 21 dadurch gekennzeichnet, dass die VERB1 aus Strukturelementen, enthaltend d- und f-Übergangsmetalle, besteht.

23. Blends gemäß Anspruch 19 bis 23 dadurch gekennzeichnet, dass die VERB1 aus Strukturelementen, enthaltend Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10, besteht.

24. Blends gemäß Anspruch 19 bis 24 dadurch gekennzeichnet, dass POLY2 30 – 100 % Struktureinheiten

gemäß Formel (XXXII) enthält.

25. Verwendung eines Polymers oder eines Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 in organischen Integrierten Schaltungen (O-ICs), in organischen Feld-Effekt-Transistoren (OFETs), in organischen Dünnschichttransistoren (OTFTs), in organischen Solarzellen (O-SCs), organischen Leuchtdioden (OLED), organischen Laserdioden (O-Laser) oder in der nichtlinearen Optik, aber insbesondere als Elektrolumineszenzmaterial.

26. Elektronisches Bauteil, insbesondere eine organische Leuchtdiode, welches eine oder mehrere aktiven Schichten umfasst, wobei mindestens eine dieser aktiven Schichten ein oder mehrere Polymere oder Blends gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 24 enthält.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

THIS PAGE BLANK (USPTO)